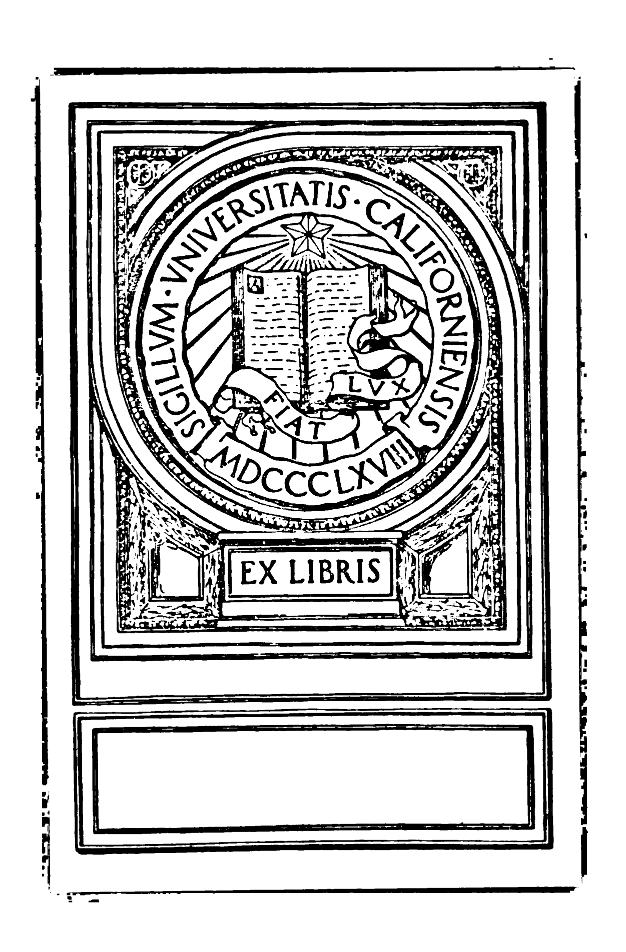

SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

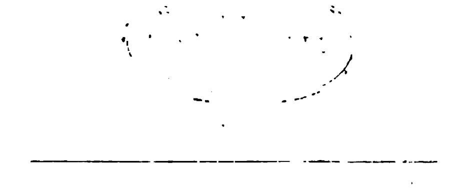
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 164.



LEIPZIG, 1897.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 56.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1897.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT
des sechsundfünfzigsten Bandes.
(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.
(11. August 1897.)

Drittes und viertes Heft.

(14. September 1897.)

Mit einer Tafel.

Fünftes und sechstes Heft.

(3. October 1897.)

Siebentes und achtes Heft.

(20. November 1897.)

Neuntes Heft.

(4. December 1897.)

Zehntes, elftes und zwölftes Heft.

(31. December 1897.)

Untersuchungen über die Bestandtheile des Rosenöls und verwandter ätherischer Oele;

von

H. Erdmann.

I. Ueber Darstellung und Eigenschaften des reinen Rhodinols $C_{10}H_{17}.OH$;

von

H. Erdmann und E. Erdmann.

Vor 1½ Jahren haben H. Erdmann und P. Huth[1]) in ihrer Abhandlung „Zur Kenntniss des Rhodinols oder Geraniols" die erste wohl charakterisirte, gut krystallisirende Verbindung des Rhodinols $C_{10}H_{17}.OH$, nämlich das bei 82° schmelzende Rhodinoldiphenylurethan:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! N.CO.OC_{10}H_{17},$$

aus Rosenöl, echtem Geraniumöl (von Pelargonium odoratissimum oder Pelargonium roseum), Palmarosaöl und Citronellöl in reinem Zustande isolirt und durch diese leicht und schnell bereits mit 1 Ccm. der natürlichen Oele ausführbare Reaction allen

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 42. Die dort über den Schmelzpunkt des Rhodinoldiphenylurethans gemachte Angabe (83°—84°) hat sich bei der Nachprüfung mit einem Normalthermometer als etwas zu hoch erwiesen. Auch Tiemann und Schmidt, Ber. 29, 920, (1896), welche auf Grund unserer vorläufigen Mittheilung das Urethan darstellten und ebenfalls den Schmelzp. 83°—84° beobachteten, müssen sich eines etwas zu hoch anzeigenden Thermometers bedient haben. Die ganz reine Verbindung schmilzt bei 82,2°.

Zweifeln ein Ende gemacht, welche über die Identität der aus den genannten Oelen von verschiedenen Forschern in mehr oder weniger reinem Zustande gewonnenen Produkte der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}.OH$ in der That noch bestanden.

Da die Darstellung des Rhodinoldiphenylurethans in grösserem Maassstabe, wie unten gezeigt werden wird, nicht die mindesten Schwierigkeiten darbietet, und das ausgezeichnete Krystallisationsvermögen dieser schönen Verbindung es gestattet, dieselbe leicht in absoluter Reinheit zu gewinnen, so schien die Spaltung dieses Urethans den einfachsten Weg darzubieten, um zu chemisch reinem Rhodinol zu gelangen, welches bisher noch nicht bekannt war.

Wir haben daher grössere Mengen reinen krystallisirten Rhodinoldiphenylurethans mit alkoholischem Kali verseift, wobei das Urethan unter Kohlensäureabspaltung in Rhodinol und Diphenylamin zerfällt. In der That erhielten wir so ein absolut citronellolfreies Rhodinol von angenehmem Geruche, indessen erwies es sich als schwierig, das so erhaltene Rhodinol völlig von Diphenylamin zu befreien, da das Diphenylamin in Rhodinol leicht löslich ist, trotz seines höheren Siedepunktes bei der fractionirten Destillation sich in Folge seiner Flüchtigkeit mit Rhodinoldämpfen der richtig siedenden Fraction beigesellt und bei der Destillation mit Wasserdampf ebenfalls gleichzeitig mit dem Rhodinol übergeht.

50 Grm. reines Rhodinoldiphenylurethan (Schmelzp. 82°) wurden mit 60 Ccm. Alkohol und 16 Grm. Aetzkali in einem eisernen Röhrenautoklaven[1]) 10 Stunden lang auf 135°—145° erhitzt. Das Reactionsprodukt wurde mit ziemlich viel Wasser gewaschen und dann mit Wasserdampf destillirt. Das so gewonnene Rhodinol zeigte ein spec. Gew. von 0,890 und war offenbar noch mit viel Diphenylamin beschwert. Der Versuch, dieses Diphenylamin mit Mineralsäuren in Form seiner schwer löslichen Salze auszufällen oder bei der Wasserdampfdestillation durch Zusatz überschüssiger Säuren zurückzuhalten, führte auch nicht zu einem absolut reinen Rhodinol, weil diese Operationen sich nicht ausführen liessen, ohne dass das Rhodinol durch die starken Säuren angegriffen wurde. Es äusserte sich

[1]) Vergl. Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, der chem. Präparatenkunde 2. Thl., S. 18 (Enke, Stuttgart 1894).

dies darin, dass das so erhaltene Rhodinol beim Aufbewahren seine wasserhelle Farbe verlor und eine bräunliche Färbung annahm.

In Folge dieses Umstandes schlugen wir einen anderen Weg ein, um zu chemisch reinem Rhodinol zu gelangen. Wir gingen von dem unten beschriebenen, gut krystallisirenden rhodinolphtalsauren Silber aus und setzten das durch Umkrystallisation gereinigte Salz mit Kochsalzlösung um, wobei sich sofort Chlorsilber bildet und eine stark schäumende, farblose Lösung von rhodinolphtalsaurem Natrium entsteht. Diese Lösung wurde mit Alkali gespalten und das zurückgebildete Rhodinol mit Wasserdampf übergetrieben. Das so erhaltene wohlriechende Oel siedete bei 16 Mm. Druck vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 110,5° und 111,0° (Normalthermometer ganz in Dampf) und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, nicht aber auf $C_{10}H_{20}O$ stimmen.[1])

0,1935 Grm. gaben 0,5500 Grm. CO_2 und 0,2060 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O = 153,1$	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{20}O = 155,1$:
C	77,85	77,57	76,86 %
H	11,76	11,91	12,89 „ .

Auf die Bestimmung des Wasserstoffes, welche im offenen Verbrennungsrohr mit grosser Genauigkeit ausführbar ist, wurde eine besondere Sorgfalt verwandt und die verschiedenen Analysen stimmten gut überein. Bekanntlich fallen diese Zahlen mmer um etwa 0,10% zu hoch aus. Niemals wurden aber mehr als 11,9% Wasserstoff gefunden, wie folgende weitere Wasserstoffbestimmungen beweisen.

1. 0,3925 Grm. gaben 0,4170 Grm. H_2O.
2. 0,1990 Grm. gaben 0,2105 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O = 153,1$:	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für $C_{10}H_{20}O = 155,1$:
H	11,76	11,89	11,82	12,89 %.

Das zu diesen beiden Analysen verwendete Rhodinol stammte von einem rhodinolphtalsauren Silber, welches aus dem citronellolhaltigen Handelsgeraniol bereitet worden war.

---

1) In diesen und den folgenden Arbeiten bedienen wir uns der von Clarke (Amer. Chem. Soc. Journ. 18, 1, 1896) neuberechneten Atomgewichte (H = 1, O = 15,879).

Reines Rhodinol ist eine sehr angenehm nach Rosen riechende Flüssigkeit, welche sich bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Einbusse an ihrem köstlichen Wohlgeruch destilliren lässt. Das spec. Gew. beträgt bei 16° 0,8812, bezogen auf Wasser von 4°. Unter vermindertem Druck siedet reines Rhodinol stets ganz constant; indessen empfiehlt es sich, diesen so überaus leicht veränderlichen Körper bei möglichst hohem Vacuum zu destilliren, um jede Spur von Zersetzung, welche sich zwar nicht in analytischen Daten ausdrücken lässt, sich aber bald durch den Geruch kund giebt, zu vermeiden.

Das Rhodinol löst in der Wärme leicht wasserfreies Chlorlithium sowie wasserfreies Chlorcalcium. Es bildet mit den genannten Salzen Verbindungen, in denen das Rhodinol die Rolle des Krystallwassers bei diesen hygroskopischen Chloriden zu übernehmen scheint. Von den in der Kälte dickflüssigen Lösungen beider Chloride in Rhodinol zeichnet sich diejenige des Chlorcalciums dadurch aus, dass sie beim Stehen leicht krystallisirt.

Diese Chlorcalciumverbindung hat Jakobsen[1]) zuerst dargestellt und analysirt; in Ermangelung einer besseren Methode konnte die Verbindung zur Abscheidung des Rhodinols aus rhodinolreichen Fractionen ätherischer Oele und zur Identificirung dieses Alkohols von einem gewissen Nutzen sein, obwohl ihre Krystallisation durch Beimengungen sehr erschwert und verzögert wird.

Jakobsen hat auch bereits beobachtet, dass die Chlorcalciumverbindung des Rhodinols sich durch Wasser wieder in ihre Componenten zerlegen lässt. Die Spaltung des Rhodinolchlorcalciums vollzieht sich aber nicht ganz glatt: als Nebenprodukt entstehen organische Chlorverbindungen, welche dem regenerirten Rhodinol, selbst wenn sie nur in sehr kleiner Menge diesem Alkohol beigemengt sind, einen äusserst unangenehmen faden Nebengeruch ertheilen.

Die Entstehung dieser organischen Chlorverbindungen bei der Zersetzung des Rhodinolchlorcalciums findet ihre Erklärung in der ungesättigten Natur des Rhodinols, welches ungemein leicht Salzsäure addirt. In ätherischer, durch Kältemischung

[1]) Ann. Chem. 1871, 157, 234.

gekühlter Lösung absorbirt das Rhodinol grosse Massen von Salzsäuregas, wobei sich die Lösung erst gelb, dann langsam intensiv roth färbt. Die dabei entstehenden Produkte sind schwer in reinem Zustande zu erhalten und wir haben daher auf eine eingehendere Untersuchung dieser Substanzen verzichtet.[1])

Die intensive Färbung, welche das Rhodinol mit Mineralsäuren zeigt, lässt sich mit Vorteil zur Erkennung des Rhodinols in ätherischen Oelen, sowie in künstlichen Parfüms verwerten. Man kann in folgender Weise verfahren: Ein Tropfen des zu untersuchenden Oeles wird in einer kleinen Porzellanschale mit 5 ccm Alkohol verdünnt; 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure werden, ohne zu rühren, zugetropft. Die Schwefelsäure fällt zu Boden und färbt sich intensiv orangegelb: bei sanftem Bewegen des Schälchens verwandelt sich diese Färbung an der Grenzzone von Schwefelsäure und Alkohol in Rothviolett, während sie bei völliger Mischung verschwindet. Durch weitere vorsichtige Zugabe von Schwefelsäure lässt sich dies ziemlich charakteristische Farbenspiel wiederholen.

Linalool zeigt eine ähnliche Farbenreaction, dieselbe ist aber unbeständiger und geht schnell in Braun über. Citronellol reagirt viel schwächer und die Nüance der entstandenen Grenzzone geht mehr ins Blaue.

Ist die Schwefelsäurereaction somit auch keine specifische Rhodinolreaction (von anderen Hydroxyl enthaltenden Substanzen gibt z. B. auch Eugenol mit Alkohol und Schwefelsäure eine ähnliche Rothfärbung), so kann sie doch für die qualitative Auffindung des Rhodinols zuweilen von Nutzen sein. Die mit minimalen Substanzmengen ausführbare Farbenreaction ist natürlich nur als ein Versuch zur vorläufigen Orientirung zu betrachten. Ergibt dieser Versuch ein positives Resultat, so ist der Nachweis, dass man es wirklich mit Rhodinol zu thun hat, durch Darstellung des charakteristischen Rhodinoldiphenylurethans vom Schmelzp. 82° zu erbringen.

---

[1]) Vergl. Reychler, Bull. Soc. Chim. [3], 15, 364.

II. Ueber einige charakteristische Derivate des Rhodinols $C_{10}H_{17}.OH$;

von

H. Erdmann und P. Huth.

Während das Rhodinol in mancher Hinsicht den einfachen aliphatischen Alkoholen sehr ähnlich ist und z. B. in seinem Verhalten gegen Chlorcalcium direct an den Aethylalkohol erinnert, so zeigt es doch andererseits gegenüber vielen Agentien ein ganz eigenartiges, ohne Analogie dastehendes Verhalten. So bleiben nach unseren Versuchen Chloral, Bromal und Butylchloral, welche auf den Aethylalkohol und seine Homologen so leicht einwirken, auf Rhodinol ohne Wirkung; und das Phenylisocyanat, welches als ein typisches Reagens auf Alkohole gilt, wirkt auf das Rhodinol, wie bereits Eckart[1]) beobachtete, in anomaler Weise ein, indem sich kein Rhodinolphenylurethan, sondern neben Diphenylharnstoff der Aether des Rhodinols, $C_{10}H_{17}.O.C_{10}H_{17}$, bildet. Das Diphenylcarbaminchlorid $(C_6H_5)_2N.COCl$ dagegen, welches gegen Aethylalkohol so beständig ist, dass es aus siedendem Weingeist ohne eine Spur von Zersetzung umkrystallisirt werden kann, wirkt merkwürdigerweise auf das Rhodinol mit der grössten Leichtigkeit ein.

Zur Darstellung des von uns bereits beschriebenen[2]) Rhodinoldiphenylurethans:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>N.CO.OC_{10}H_{17}$$

lässt man Diphenylcarbaminsäurechlorid, $(C_6H_5)_2N.CO.Cl$ bei Gegenwart indifferenter organischer Basen auf rohes Rhodinol oder auf rhodinolreiche natürliche ätherische Oele einwirken.

Die Bereitung des Diphenylcarbaminsäurechlorids (Diphenylharnstoffchlorid) geschieht nach unseren Erfahrungen zweckmässig in folgender Weise. Man löst 100 Grm. Diphenyl-

[1]) U. Eckart, Chemische Untersuchung des Rosenöls, Arch. Pharm. **229**, 369 (1891).

[2]) Erdmann u. Huth, dies. Journ. [1] **53**, 45 (1896).

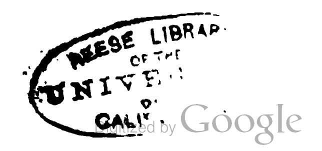
amin in 300 Ccm. Chloroform und leitet aus einer tarirten eisernen Bombe Chlorkohlenoxyd im Ueberschuss ein. Man verbraucht 40—50 Grm. Phosgen. Durch das sehr reichlich zur Abscheidung gelangende salzsaure Diphenylamin wird das Zuleitungsrohr bald verstopft; wir bedienten uns daher zu unserer grossen Zufriedenheit der von Bonnhöffer[1]) empfohlenen Anordnung, nämlich eines weiten Zuleitungsrohres, welchem der Gasstrom durch ein seitlich angeschmolzenes Knierohr zugeführt wird, während das obere Ende des weiten Rohrs mit Hülfe eines Stückchens Gummischlauch durch einen langen Glasstab verschlossen wird, der es gestattet, die Mündung des Rohres von ausgeschiedenem Hydrochlorat zu befreien, ohne dass der Gasstrom unterbrochen zu werden braucht. Man führt die Arbeit zweckmässig unter einem gutziehendem Abzuge aus, verstopft schliesslich den das Reactionsgemisch enthaltenden Kolben und lässt über Nacht stehen. Nun wird das Diphenylaminhydrochlorat abgesaugt, das Chloroform zum grössten Theile aus dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand zur Krystallisation gebracht, abgesaugt und mit etwas kaltem Weingeist nachgewaschen. Das so erhaltene Carbaminchlorid lässt sich aus heissem Alkohol ohne jede Zersetzung umkrystallisiren, eine Reinigungsoperation, welche aber kaum nöthig erscheint, da schon die direct aus Chloroform erhaltene Krystallisation rein zu sein pflegt, bei 84°—85° schmilzt und die von Michler[2]) angegebenen Eigenschaften besitzt. Das unter guter Kühlung abdestillirte Chloroform enthält alles überschüssige Phosgen und wird zweckmässig zum Lösen einer neuen Portion Diphenylamin benutzt.

Zweite Methode zur Darstellung des Diphenylcarbaminchlorids. — Während nach der eben beschriebenen Methode nur die Hälfte des angewandten Diphenylamins in das Carbaminchlorid verwandelt wird, führt die folgende Modification zu einer fast quantitativen Umwandlung der Base in das Chlorid. 250 Grm. Diphenylamin werden in 700 Ccm.

---

[1]) Zur Kenntniss des Diphenylharnstoffchlorids, Inaug.-Dissertation Tübingen 1887.

[2]) Ber. 8, 1665 (1875); 9, 710 (1876).



Chloroform gelöst und 120 Ccm. wasserfreies Pyridin zugegeben. Diese Mischung kühlt man in einem Kolben auf 0° ab und leitet 147 Grm. Phosgen ein. Nach 5—6 stündigem Stehen destillirt man das Chloroform aus dem Wasserbade ab und krystallisirt den Rückstand aus $1^1/_2$ Lit. Weingeist um. Man erhält 300 Grm. krystallisirtes Carbaminchlorid; in der Mutterlauge bleibt hierbei salzsaures Pyridin. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus 1 Lit. Weingeist ist das Diphenylcarbaminchlorid rein und zeigt den Schmelzp. 84°.

Rhodinoldiphenylurethan,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \rangle N.CO.OC_{10}H_{17}.$$

1 Grm. reines Rhodinol, aus rhodinolphtalsaurem Silber dargestellt (siehe oben S. 3), wurde mit 1,5 Grm. Diphenylcarbaminchlorid und 1,35 Grm. Pyridin $2^1/_2$ Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Die beim Erwärmen sofort entstehende Lösung färbt sich rasch intensiv fuchsinroth: mit fortschreitender Reaction tritt eine bräunliche Färbung ein, die aber einen rosafarbenen Ueberschein noch längere Zeit behält. Schliesslich geht auch dieser verloren; dann trübt sich das Oel und trennt sich in zwei Schichten. Beim Erkalten wird die Masse krystallinisch. Man destillirt mit Wasserdampf, wobei gar kein Oel, sondern nur etwas dem überschüssigen Carbaminchlorid entstammendes, rasch erstarrendes Diphenylamin übergeht. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten ebenfalls sofort zu harten Krystallen, welche gegen 80° schmelzen und somit direct fast ganz reines Rhodinoldiphenylurethan sind. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist erhält man das Urethan in langen, glänzenden, anscheinend sechsseitigen Säulen, welche an beiden Enden ganz stumpf verlaufen. Die Ausbeute beträgt 1,5 Grm. Rhodinoldiphenylurethan aus 1 Grm. Rhodinol. Der Schmelzpunkt liegt bei 81°—82° und nach mehrmaligem Umkrystallisiren scharf bei 82,2°.

Zur Bereitung des Urethans in grösserem Maassstabe sind wir nicht von reinem Rhodinol ausgegangen, sondern von citronellolhaltigem Rhodinol, das wir nach dem vorzüglichen

Verfahren von Monnet[1]) aus echtem Geraniumöl darstellten. (Vergl. unten.)

Wir verwendeten meist Geraniumöl von Grasse, weil das daraus bereitete Rhodinol weniger Citronellol enthält und daher bessere Ausbeuten an krystallisirtem Urethan liefert als das Rhodinol aus dem wohlfeileren Reunionöl. Auch einige citronellolarme, rohe Rhodinolsorten des Handels sind sehr bequem als Ausgangsmaterialien zu verwenden; so die „Essence de Roses" der Société Anglo-Française des Parfüms perfectionés in Courbevoie bei Paris und das aus Surrogaten des Geraniumöls bereitete „Geraniol" des Handels. Zur Darstellung grösserer Mengen des Rhodinoldiphenylurethans haben wir folgende Vorschrift als zweckmässig befunden.

Zu einer Mischung von 50 Ccm. Roh-rhodinol mit 35 Ccm. Pyridin giebt man 75 Grm. Diphenylcarbaminchlorid und erhitzt in einem Kolben mit Steigrohr 5 Stunden lang im siedenden Wasserbade. Das Produkt wird in einem Scheidetrichter mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure, mit verdünnter Sodalösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Die Verunreinigungen des angewandten Rohrhodinols, welche, wenn man das Handelsgeraniol anwandte, chlorhaltig und übelriechend sind, werden mit Wasserdampf abgetrieben. Das rückständige Oel erstarrt beim Erhalten; man saugt es ab und wäscht mit etwas Spiritus. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol oder Aethylalkohol kann das Urethan leicht schneeweiss und chemisch rein erhalten werden. Die Ausbeute ist etwas schwankend; je nach der zufälligen Beschaffenheit der genannten, in ihrem Rhodinolgehalt nicht ganz constanten Ausgangsmaterialien gewinnt man durchschnittlich etwa 85 Grm. Rohprodukt und daraus 50—60 Grm. ganz reines Rhodinoldiphenylurethan, welches scharf bei 82,2° schmilzt und weisse, ziemlich derbe, glänzende makroskopische Nadeln bildet. Analytische Daten für diese überaus charakteristische Verbindung sind bereits in unserer vorläufigen Mittheilung gegeben worden (S. 45); weitere Zahlen findet man in der folgenden Abhandlung.

---

[1]) Monnet u. Barbier, Compt. rend. **117**, 1092 (1893); Pertsch, Verfahren zur Isolirung von Rhodinol (Rosenöl) aus Geraniumöl von Pelargonium odoratissimum, D.R.P. Nr. 80007 vom 15. December 1893.

Das Rhodinoldiphenylurethan ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in eiskaltem Weingeist, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit goldgelber, bei Gegenwart von etwas salpetriger Säure aber mit intensiv blauer Farbe. Brom wird in Schwefelkohlenstofflösung sofort entfärbt; dabei werden etwa 4 Atome Brom verbraucht. Die Endreaction ist jedoch nicht scharf, weil der Diphenylrest zu leicht der Bromsubstitution unterliegt. Daher tritt beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes Bromwasserstoff auf, und ein Tetrabromid des Rhodinoldiphenylurethans konnte in ganz reinem Zustande nicht isolirt werden; wir haben Präparate vom Schmelzp. 129°—132° in Händen gehabt. Behandelt man dagegen mit Brom im Ueberschuss, so scheint sich zuerst ein Dekabromrhodinoldiphenylurethan mit 4 addirten und 6 substituirten Bromatomen zu bilden; dann tritt aber rasch völlige Spaltung ein. Aus der Reactionsmasse lässt sich das bekannte Hexabromdiphenylamin[1]) vom Schmelzp. 218°, welches durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist, durch Waschen mit Aceton leicht isoliren und durch Umkrystallisiren aus heissem Nitrobenzol reinigen.

0,1980 Grm., mit 0,5 Grm. Silbernitrat und 2 Ccm. Salpetersäure nach Carius eingeschlossen, gaben 0,3490 Grm. AgBr.

0,1823 Grm. gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,1532 Grm. CO_2 und 0,0160 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{21}NO_2Br_{10}$ = 1134,3:	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_5NBr_6$ = 638,6:
Br	69,95	75,01	74,46 %
C	24,18	22,79	22,40 „
H	1,85	0,98	0,78 „.

Durch Erhitzen mit wässrigen oder alkoholischen Alkalien unter Druck zerfällt das Rhodinoldiphenylurethan unter Rückbildung von Rhodinol und Diphenylamin. (Vergl. oben S. 2.)

Die Auffindung des Rhodinoldiphenylurethans legte die Vermuthung nahe, dass eine grosse Anzahl anderer ähnlicher Urethanderivate des Rhodinols sich würde unter Anwendung des nämlichen Kunstgriffes, nämlich bei Gegenwart indifferenter Basen, mittelst anderer Carbaminchloride darstellen lassen. Dies scheint aber merkwürdigerweise nicht der Fall zu sein.

---

[1]) Ber. 8, 926 (1875).

Wir haben eine ganze Reihe anderer secundärer aromatischer Basen an Stelle des Diphenylamins in die von uns entdeckte Reaction einzuführen versucht, auch das Arbeiten mit ziemlich schwer zugänglichen Körpern nicht gescheut, aber zu unserer Ueberraschung festgestellt, dass das Diphenylcarbaminchlorid hinsichtlich seiner Reactionsfähigkeit ganz entschieden eine Sonderstellung einnimmt. Wir gestehen offen, dass wir eine Erklärung für diese so sehr auffallende Thatsache auch in Betrachtungen aus dem Gebiete der Raumchemie, wie sie in neuerer Zeit zur Erklärung ähnlicher Differenzen in der Reactionsfähigkeit homologer Körper von vielen Fachgenossen mit Vorliebe herangezogen werden, nicht zu finden vermögen.

Denn an der Hand der bisher aufgestellten Theorien ist es doch durchaus nicht einzusehen, warum das p-Ditolylcarbaminchlorid

$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ CH_3 . C_6H_4 \end{matrix} \Big> N . CO . Cl$$

nicht ebenso reagirt wie das Diphenylcarbaminchlorid, da in der Tolylverbindung die Methylgruppen räumlich dem reactionsfähigen Chloratom verhältnissmässig sehr fern zu stehen scheinen. In der That lässt sich aber das Diphenylamin in unserer Reaction nicht einmal durch sein nächstes Homologes, das p-Ditolylamin ersetzen; während das Rhodinol mit dem Diphenylcarbaminchlorid in nahezu quantitativer Reaction sich vereinigt, bildet es mit p-Ditolylcarbaminchlorid keine Spur eines Urethans. Das Rhodinol wirkt hier nur hydrolytisch: bei der Destillation mit Wasserdampf geht zuerst ein von uns nicht näher untersuchtes Terpen, dann regenerirtes p-Ditolylamin über; ein Rückstand hinterbleibt nicht, wenn man lange genug mit Wasserdampf behandelt (p-Ditolylamin braucht für 1 Grm. ca. 1 Lit. Wasser zur Destillation).

Auch die Carbaminchloride aus α-Dinaphtylamin und aus β-Dinaphtylamin reagiren mit Rhodinol nicht in der beim Diphenylamin beobachteten glatten Weise.

Da die Homologen des Diphenylcarbaminchlorids indessen bisher nicht bekannt waren, so theilen wir im Nachstehenden die Erfahrungen mit, welche wir bei der Darstellung dieser Carbaminchloride gemacht haben.

p-Ditolylcarbaminchlorid, $(CH_3 . C_6H_5)_2N . COCl$. — 5 Grm. p-Ditolylamin (Schmelzp. 80°—81°) wurden in 20 Ccm. Chloroform kalt gelöst und 4—5 Grm. Phosgen eingeleitet, wobei Ausscheidung eines unlöslichen Salzes nicht stattfand. Nach 2—3stündigem Stehen wurde das Chloroform abdestillirt und der Rückstand zur Krystallisation gebracht. Da die so erhaltenen Krystalle noch nicht ganz scharf gegen 100° schmolzen, so wurde ein zweiter Versuch mit 5,7 Grm. Ditolylamin, 2,4 Ccm. Pyridin und 15 Ccm. Chloroform angestellt und jetzt Krystalle vom Schmelzp. 103° erhalten, welche sich bei der Analyse als Ditolylcarbaminchlorid erwiesen.

0,2090 Grm. (Schmelzp. gegen 100°) gaben 0,5279 Grm. CO_2 und 0,1108 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}NOCl = 257,8$:	Gefunden:
C	69,29	68,93 %
H	5,43	5,92 „.

Aus p-Amidodiphenylamin konnte ein entsprechendes Chlorid nicht gewonnen werden.

β-Dinaphtylcarbaminchlorid, $(C_{10}H_7)_2N . COCl$. — Dieses Chlorid scheint sich, im Gegensatz zu dem eben beschriebenen, nicht bei Gegenwart von Pyridin zu bilden; bei einem solchen Versuch konnten wir nur unverändertes Dinaphtylamin vom Schmelzp. 171°—172° zurückerhalten. Dagegen haben wir durch Einwirkung von Phosgen auf β-Dinaphtylamin ohne Pyridinzusatz das gewünschte Chlorid erhalten. Wir lösten 25 Grm. β-Dinaphtylamin in 300 Ccm. Chloroform, behandelten mit Phosgen, bis der Geruch des Chlorkohlenoxyds sich bemerkbar machte (12 Grm.), gossen am anderen Tage von dem als Kuchen zurückbleibenden salzsauren Dinaphtylamin ab und destillirten das Chloroform ab. Das Dinaphtylcarbaminchlorid wird aus Alkohol umkrystallisirt, worin es schwer löslich ist, und schmilzt im reinen Zustande bei 151°.

Rhodinoldinaphtylurethan,

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \!\!> NCO . C_{10}H_{17}O.$$

Da das β-Dinaphtylcarbaminchlorid schwer löslich ist, so wurde ein Ueberschuss an Rhodinol verwendet, nämlich auf 2 Grm. Carbaminchlorid 2 Ccm. Rhodinol und 2 Ccm. Pyridin.

Nach 5stündigem Erhitzen im Wasserbade hatte sich ein Urethan gebildet, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aceton bei 105°—107° schmolz und, in der Kupferoxydperle geprüft, sich als chlorfrei erwies.

1. 0,1920 Grm. gaben 0,5785 Grm. CO_2 und 0,1242 Grm. H_2O.
2. 0,2026 Grm. gaben 0,6111 Grm. CO_2 und 0,1279 Grm. H_2O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{31}H_{31}NO_2 = 446,2$:	1.	2.
C	82,81	82,22	82,30 %
H	6,93	7,24	7,06 „.

Aus α-Dinaphtylamin, welches uns in ziemlich grossen, gut aussehenden Krystallen vom Schmelzp. 112° vorlag, ist uns die Darstellung eines reinen Carbaminchlorids nicht gelungen.

Phenylbenzylcarbaminchlorid,

$C_6H_5CH_2(C_6H_5)N . COCl.$

9 Grm. Benzylanilin werden in 30 Ccm. Chloroform gelöst und 4 Grm. Phosgen (berechnet $2^1/_2$ Grm.) eingeleitet. Man destillirt so viel Chloroform ab, bis das Chlorid erstarrt, wäscht die Krystalle mit Benzin und presst sie zwischen Fliesspapier ab. Man erhält kaum 3 Grm. Carbaminchlorid.

Rhodinolphenylbenzylurethan. — Dieses Produkt bildete ein nach Benzaldehyd riechendes Oel, welches nicht farblos und krystallisirt erhalten werden konnte, und auf dessen Analyse daher verzichtet wurde.

Einwirkung des Diphenylcarbaminchlorids auf einige andere Alkohole.

Nachdem wir die so überaus glatt erfolgende Bildung des Rhodinoldiphenylurethans entdeckt hatten, glaubten wir zunächst, dass sich das Diphenylcarbaminchlorid ganz allgemein zur Charakterisirung von Alkoholen als Gruppenreagens erweisen werde. Bei unseren weiteren Versuchen stellte sich jedoch heraus, dass dies keineswegs der Fall ist, dass das Diphenylcarbaminchlorid vielmehr in hervorragendem Maasse ein Specialreagens zur Charakterisirung und Abscheidung des Rhodinols genannt zu werden verdient.

Als wir z. B. Linalool mit Pyridin und Diphenylcarbaminchlorid behandelten, konnten wir aus dem Reactionsprodukt zu

unserer Ueberraschung das unveränderte Linalool wieder mit Wasserdampf abtreiben; dann ging abgespaltenes Diphenylamin über, ein Rückstand hinterblieb überhaupt nicht.

Aehnlich verhält sich das Terpineol; auch aus Amylenhydrat liess sich kein Urethan gewinnen.

Der einzige, in ätherischen Oelen vorkommende Alkohol, der sich gegen Carbaminchloride ähnlich wie Rhodinol verhält, ist nach unseren bisherigen Erfahrungen das Citronellol. Als 5 Grm. Citronellol mit Diphenylcarbaminchlorid und Pyridin behandelt wurden, ging beim nachfolgenden Abblasen mit Wasserdampf fast gar nichts über und es hinterblieb in reichlicher Ausbeute ein nichtflüchtiges Oel, welches durch Lösen in Ligroïn oder in Aether, Filtriren und Abdunsten gereinigt werden konnte, aber auch nach längerem Aufbewahren bei 0° nicht erstarrte.

0,1216 Grm. gaben 0,3451 Grm. CO_2 und 0,0882 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{23}H_{29}NO_2 = 348,9$:	Gefunden:
C	78,59	78,09 %
H	8,31	8,18 „ .

Auch andere Carbaminchloride gaben mit Citronellol ölige Urethane, die nicht krystallisiren wollten, so das Ditolylcarbaminchlorid. Mit β-Dinaphtylcarbaminchlorid wurde freilich ein festes Produkt erhalten, aber da diese Reaction nicht glatt verlief, haben wir sie nicht weiter verfolgt.

Die Methode mit Pyridin ist im Uebrigen sehr geeignet, um die einfachen Säureester des Rhodinols zu gewinnen, welche nach den bisherigen Methoden zum Theil gar nicht erhalten werden konnten[1]), wie z. B. der Benzoësäureester. Auf 30 Ccm. Rhodinol wurden 25 Ccm. wasserfreies Pyridin genommen und zu dieser Mischung langsam unter äusserer Kühlung mit Eis 20 Ccm. Benzoylchlorid zugetropft. Die salzsaures Pyridin abscheidende Mischung bleibt bis zum anderen Tage stehen und wird dann zur Vollendung der Reaction eine Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird das salzsaure Pyridin durch Zugabe von Wasser

[1]) Barbier u. Bouveault erhielten beim Erhitzen des von ihnen mit dem Namen „Lemonol“ belegten Rohrhodinols mit Benzoylchlorid gar kein Benzoylrhodinol („pas trace de benzoate de lémonyle“, Compt. rend. 122, 530. 1896).

in Lösung gebracht, das Reactionsprodukt mit etwas Aether verdünnt und mit Natronlauge, dann mit Salzsäure und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen. Das vom Aether befreite trockne Oel wird im Vacuum destillirt. Der Rhodinolbenzoylester geht bei 12 Mm. Druck bei 194°—195° als farbloses Oel von eigenthümlichem Geruche über. Mit Wasserdämpfen ist der Ester sehr schwer flüchtig. Bei längerer Behandlung mit Wasserdampf bildet sich Benzoësäure. Auch beim Aufbewahren zersetzt sich der Ester allmählich unter Abspaltung von Benzoësäure.

Auch das Rhodinolacetat lässt sich auf diese Weise leicht und in guter Ausbeute gewinnen, indessen bietet in diesem Falle unser Verfahren keinen Vortheil vor der vorzüglichen Methode von P. Monnet[1]) zur Darstellung des Acetats mittelst Essigsäureanhydrid.

0,1499 Grm. Rhodinolacetat, aus Rohrhodinol mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Pyridin dargestellt, gaben 0,3994 Grm. CO_2 und 0,1340 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_2 = 194,80$:	Gefunden:
C	73,41	72,69 %
H	10,27	10,00 „.

Indessen führt auch die Pyridinmethode keineswegs mit allen reactionsfähigen Säurechloriden zum Resultat: so konnten z. B. weder mit Benzolsulfochlorid noch mit Pikrylchlorid entsprechende Rhodinolester erhalten werden. Im letzteren Falle entstand freilich ein aus heissem Eisessig in schönen rothbraunen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzp. 162°, dieser spaltete aber beim Erwärmen mit Natronlauge Pyridin ab und enthielt kein Rhodinol, er erwies sich als das von Ladenburg[2]) beschriebene Pyridinpikrat.

Rhodinolphtalsäure,
$C_{10}H_{17}O.CO.C_6H_4.COOH = 300,1$.

10 Ccm. Rhodinol werden mit 8,6 Grm. fein gepulvertem Phtalanhydrid in einem Kolben mit Steigrohr unter Umschütteln so lange im Wasserbade erhitzt, bis klare Lösung

[1]) Monnet u. Barbier, Compt. rend. 117, 1092 (1893).
[2]) Ann. Chem. 247, 5 (1888).

eingetreten ist. Ein längeres Erhitzen ist zu vermeiden, weil sonst die bereits gebildete Rhodinolphtalsäure eine weitere Umwandlung erleidet. Aus diesem Grunde ist es auch nicht zweckmässig, allzu grosse Quantitäten auf einmal in Arbeit zu nehmen. Wir haben zwar die Operation mehrmals auch mit 100 Ccm. Rhodinol ausgeführt und dabei mitunter ganz glatte Umsetzung erzielt; bei anderen anscheinend ganz ebenso geleiteten Versuchen liess aber die Ausbeute zu wünschen übrig, indem grössere Mengen neutralen Esters als Nebenprodukt auftraten. Bei Anwendung der oben angegebenen kleinen Mengen ist jedoch die Ausbeute eine sichere, wenn man nur von frischdestillirtem, nicht zu unreinem Rohmaterial ausgeht und das Erhitzen nicht so lange fortsetzt, bis die klare Lösung sich wieder milchig trübt; denn dies ist schon ein Zeichen von Zersetzung. Das Reactionsprodukt wird kurze Zeit mit Wasserdampf behandelt, um Verunreinigungen und Reste unveränderten Rhodinols zu beseitigen. Dann wäscht man einige Male mit heissem Wasser, welches sich von der zähflüssigen Estersäure leicht durch Dekantiren trennen lässt, und trocknet die so von unangegriffener Phtalsäure befreite Estersäure in einem Schälchen auf dem Wasserbade. Die Ausbeute beträgt etwa 12 Grm.; bei gut gelungener Operation enthält die Säure nur noch Spuren von neutralem Ester. Um sie von diesem völlig zu befreien, löst man sie in 30 Ccm. Wasser unter Zusatz von 5 Grm. Krystallsoda, äthert die so erhaltene Seifenlösung zwei Mal aus, zersetzt das Natronsalz durch Zugabe von 10 Ccm. verdünnter Schwefelsäure, nimmt die ölig abgeschiedene Rhodinolphtalsäure in etwas Aether auf, wäscht sie mit Wasser und trocknet mit Chlorcalcium. Nach dem Filtriren und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt dann die reine Rhodinolphtalsäure, welche in einem Schälchen auf dem Wasserbade von den letzten hartnäckig anhaftenden Spuren von Aether befreit und dann im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt wird.

1. 0,2169 Grm. gaben 0,5697 Grm. CO_2 und 0,1580 Grm. H_2O.
2. 0,1511 Grm. gaben 0,3942 Grm. CO_2 und 0,1066 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_4 = 300,1$:	Gefunden: 1.[1])	2.
C	71,52	71,66	71,19 %
H	7,33	8,15	7,89 „.

[1]) Dies Produkt schien noch Spuren von Aether einzuschliessen.

Die Rhodinolphtalsäure ist ein farbloses, dickflüssiges, geruchloses Oel, welches sich selbst in heissem Wasser so gut wie gar nicht auflöst. Sie besitzt einen ganz eigenthümlich scharfen und intensiv bitteren Geschmack. Spuren davon verursachen auf den Schleimhäuten starkes und anhaltendes Brennen. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist die Säure meist sehr leicht löslich. Die Rhodinolphtalsäure ist eine wohlcharakterisirte Säure, die Lackmus röthet und Carbonate mit Leichtigkeit unter Aufbrausen zersetzt.

Die Alkalisalze der Rhodinolphtalsäure sind echte Seifen, in Wasser und in Weingeist leicht löslich, auch in anderen organischen Lösungsmitteln nicht unlöslich. Auch die Salze mit den alkalischen Erden zeigen keine einladenden Eigenschaften.

Das Zinksalz der Rhodinolphtalsäure wird durch Kochen der Säure mit Wasser und Zinkoxyd gewonnen und erscheint beim Erkalten der filtrirten Lösung in undeutlichen, mikroskopischen Kryställchen; es ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Aehnliche Eigenschaften zeigt das Magnesiumsalz, welches auf analoge Weise gewonnen wird.

Rhodinolphtalsaures Silber. — Durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit ist das Silbersalz der Rhodinolphtalsäure ausgezeichnet. 3,5 Grm. Rhodinolphtalsäure werden in 2 Ccm. Ammoniak gelöst, diese Ammoniaksalzlösung mit 12 Ccm. 96 procent. Weingeist verdünnt und unter Umrühren mit einem Glasstabe 12 Ccm. Normalsilbernitratlösung zugegeben. Das Silbersalz fällt im ersten Augenblick in weichem Zustande, erstarrt aber nach kurzem Bearbeiten mit dem Glasstabe vollständig zu einem Brei weisser, makroskopischer Krystalle. Man saugt die hart gewordenen Krystalle ab, wäscht mit 20 Ccm. Weingeist und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. Das so erhaltene Silbersalz ist meist noch nicht ganz rein, wie folgende Analysen beweisen.

1. 0,1099 Grm. gaben 0,2100 Grm. CO_2 und 0,0585 Grm. H_2O.
2. 0,1371 Grm. gaben 0,2653 Grm. CO_2 und 0,0697 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{21}O_4Ag = 406,2$:	Gefunden: 1.	2.
C	52,71	52,13	52,81 %
H	5,17	5,95	5,69 „ .

Die Analyse Nr. 1 rührte von einem Silbersalz her, welches noch nicht unter Zusatz von Weingeist gefällt worden war; das Salz fällt dann leicht etwas schmierig aus und lässt sich schwer ganz trocken erhalten, worauf der zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt und der zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt hindeutet.

Im reinen Zustande erhält man das rhodinolphtalsaure Silber nur dann, wenn man von ganz frisch dargestellter Rhodinolphtalsäure ausgeht. Es ist dabei nicht nöthig, die freie Säure in reinem Zustande zu isoliren. Es empfiehlt sich, die folgende Vorschrift genau inne zu halten, welche wir nach sehr zahlreichen Versuchen als sicher zum Ziele führend erprobt haben.

90 Ccm. frisch fractionirtes Rohrhodinol werden mit 90 Grm. feingepulvertem Phtalanhydrid unter anhaltendem Umschütteln im siedenden Wasserbade in einem Kolben mit Steigrohr erhitzt. Die Masse darf unter keinen Umständen sich selbst überlassen bleiben; bei fleissigem Schütteln erzielt man in etwa 45 Minuten eine klare Lösung. Sobald diese eingetreten ist, muss das Erhitzen sofort unterbrochen werden, selbst wenn noch einige gröbere Partikelchen von Phtalanhydrid ungelöst am Boden liegen sollten. Man wäscht, um unverändertes Phtalanhydrid in Form von Phtalsäure zu entfernen, mit heissem Wasser, indem man 100 Ccm. siedendes Wasser zu der heissen Reactionsmasse schüttet, nach tüchtigem Umschütteln decantirt und diese Operation noch etwa 6 Mal wiederholt. Zum Schluss wird möglichst genau mit Hülfe einer Fittig'schen Saugpipette das Wasser abgehoben, nach dem Erkalten 35 Ccm. Ammoniak zugegeben und die nunmehr alkalisch reagirende Lösung von rhodinolphtalsaurem Ammonium nach dem Verdünnen mit 100 Ccm. Wasser durch mehrmaliges sanftes Digeriren mit etwas Aether[1]) von neutralen Produkten befreit. Bei gut geleiteter Operation dürfen nur Spuren von Oel in den Aether gehen. Die von dem Aether getrennte wässrige Lösung wird, ohne die Reste von Aether vorher zu verjagen, mit 200 Ccm. Weingeist und dann mit 175 Ccm. Normalsilberlösung versetzt. Es entsteht sofort ein fester,

---

[1]) Die seifenartige Lösung darf mit dem Aether nicht stark durchgeschüttelt werden, weil sich sonst eine bleibende Emulsion bildet.

reinweisser, krystallinischer Niederschlag, den man absaugt, mit etwas Alkohol und Aether wäscht und möglichst rasch bei gewöhnlicher Temperatur trocknet, zuerst auf Thontellern unter einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure, dann im Vacuumexsiccator ebenfalls über Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt 82 Grm. trocknes Silbersalz aus 90 Ccm. Rohrhodinol.

Das frisch gefällte, nicht umkrystallisirte Salz enthält stets etwas zu viel Silber.

1. 0,3260 Grm. gaben 0,0918 Grm. Ag.
2. 0,1092 Grm. gaben 0,0312 Grm. Ag.
3. 0,0715 Grm. gaben 0,0202 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{18}H_{21}O_4Ag = 406,2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Ag	26,37	28,16	28,58	28,26 %.

Zur Reinigung des Salzes benutzt man dessen sehr charakteristische Eigenschaft, sich in organischen mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln spielend leicht aufzulösen. Man löst 90 Grm. rhodinolphtalsaures Silber in 80 Ccm. thiophenfreiem Benzol in mässiger Wärme, filtrirt und giebt zu der beim Erkalten bereits krystallisirenden Lösung allmählich 200 Ccm. lauwarmen, acetonfreien Methylalkohol. Beim Stehen erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der, unter dem Mikroskop untersucht, sich als aus glänzenden, stark lichtbrechenden Prismen bestehend erweist. Das Salz wird abgesaugt und zuerst auf dem Thonteller, dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 60 Grm. umkrystallisirtes Silbersalz.

1. 0,1586 Grm. gaben 0,3052 Grm. CO_2 und 0,0732 Grm. H_2O.
2. 0,3922 Grm., exsiccatortrocken, gaben 0,1028 Grm. Ag.
3. 0,2812 Grm. ebenso gaben 0,0721 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{18}H_{21}O_4Ag = 406,2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	52,71	52,50 %	—	—
H	5,17	5,16 „	—	—
Ag	26,37	—	26,22	26,23 %.

Das rhodinolphtalsaure Silber krystallisirt in weissen, bei 133° schmelzenden Prismen, welche nicht sehr lichtempfindlich sind, aber im directen Sonnenlichte sich doch bräunen. Es löst sich sehr schwer in kaltem und heissem Wasser, leichter in Weingeist und Methylalkohol, sehr leicht in Chloroform

und vielen anderen organischen Lösungsmitteln. Benzol löst z. B. in der Wärme bedeutend mehr als sein eigenes Gewicht an rhodinolphtalsaurem Silber; 20 Grm. Silbersalz werden bereits von 15 Ccm. warmem Benzol mit Leichtigkeit aufgenommen. Setzt man zu dieser Lösung Methylalkohol, nachdem man sie zweckmässigerweise vorher noch mit mehr Benzol verdünnt hat, so wird das Salz am schönsten krystallirt erhalten. Aus siedendem Methylalkohol krystallisirt das Salz beim Erkalten zwar auch ganz schön, es ist aber doch nicht empfehlenswerth, das Salz durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel zu reinigen, weil es dabei rasch eine Veränderung erleidet, welche sich durch starke Erhöhung der Löslichkeit, Erniedrigung des Schmelzpunktes, Zunahme des Gewichts und dem entsprechende Abnahme des Silbergehaltes in dem getrockneten Salze bemerkbar macht. Diese Veränderung ist höchst wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass das rhodinolphtalsaure Silber durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in das Silbersalz einer sauerstoffhaltigen Säure übergeht.

3,10 Grm. rhodinolphtalsaures Silber wurden mit 24,8 Ccm. Methylalkohol 7 Minuten lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht und heiss filtrirt. Ungelöst blieben 1,71 Grm. und beim Erkalten krystallisirten aus der Lösung 1,22 Grm. Silbersalz. Daraus berechnet sich eine Löslichkeit von 5,6 % in der Hitze und nur 0,7 % in der Kälte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte dasselbe Salz dagegen unter gleichen Umständen eine Löslichkeit von 10,0 % in der Hitze und beim Erkalten krystallisirte es nun so unvollständig aus, dass die Lauge noch mehr als 4 % Salz enthielt.

Dementsprechend wurde der Silbergehalt in Präparaten, welche je zweimal aus Methylalkohol umkrystallisirt worden waren, stets zu niedrig gefunden. Sieben Analysen ergaben übereinstimmend statt 26,4 % nur 24,0 %—24,8 % Silber; ein etwa 3 Monate altes Präparat gar nur 22,8 % Silber.

Diese uns zunächst räthselhaften Erscheinungen — die umkrystallisirten Silbersalze hinterliessen beim Lösen nie auch nur eine Spur von metallischem Silber, so dass wir an eine Zersetzung kaum dachten — fanden erst ihre Erklärung, als wir methodisch Reihen von Schmelzpunktsbestimmungen anstellten und so ein Bild von der allmählichen Veränderung

gewannen, welche dieses merkwürdige Salz beim Umkrystalliren aus siedendem Alkohol und auch beim Aufbewahren allmählich erleidet. Es hat sich dabei ergeben, dass nicht ganz reine Präparate sehr leicht zersetzlich sind; ihr Schmelzpunkt sinkt schon beim Liegen fast von Tag zu Tag und wird bald 50° bis 60° tiefer gefunden, als derjenige der reinen Verbindung. Das ganz reine, gut krystallisirte Salz ist dagegen erheblich beständiger und zeigt mitunter noch nach wochenlangem Aufbewahren im Dunkeln eine blendend weisse Farbe und den unveränderten Schmelzp. 133°.

Während somit die Schmelzpunktsbestimmung das einfachste Mittel an die Hand giebt, um sich von der Reinheit des rhodinolphtalsauren Silbers zu überzeugen und es von dem unten beschriebenen, in vielen Eigenschaften sehr ähnlichen citronellolphtalsauren Silber (S. 41) zu unterscheiden, so verdient hier zum Schluss noch eine Eigenschaft dieses Salzes Erwähnung, welche jedem auffallen wird, welcher das Salz bereitet. Wie die freie Rhodinolphtalsäure auf die Schleimhäute des Mundes, des Schlundes und des Auges schon in kleinsten Mengen sehr energisch einwirkt, so ihr Silbersalz auf die Schleimhaut der Nase. Die geringsten Spuren des Salzes, in der Luft verstäubt, reizen zum heftigsten Niesen.

Ester der Rhodinolphtalsäure.

In dem rhodinolphtalsauren Silber lässt sich das Metall sehr leicht durch organische Reste ersetzen, und zwar gestalten sich diese Umsetzungen, begünstigt durch die Leichtlöslichkeit dieses Silbersalzes in organischen Solventien, zum Theil ausserordentlich glatt und elegant. Indessen machen sich, wenn man die Einwirkung organischer Halogenverbindungen auf rhodinolphtalsaures Silber näher studirt, bald sehr auffallende Unterschiede in der Reactionsfähigkeit bemerkbar, welche von den bisher bei derartigen Umsetzungen gemachten Erfahrungen erheblich abweichen und im Verein mit der schon oben gemachten Beobachtung über die Urethanverbindungen des Rhodinols zu der Anschauung führt, dass man das Verhalten der Rhodinolverbindungen überhaupt nicht aus Analogien erschliessen kann, dass vielmehr diesen Verbindungen eine ganz eigenartige Individualität zukommt.

Wenn man z. B. beobachtet, dass Jodmethyl heftig, Brommethyl aber schon sehr träge und unvollständig auf rhodinolphtalsaures Silber einwirkt, so könnte man sich zu dem Schlusse für berechtigt halten, dass Benzylchlorid gar nicht mehr auf rhodinolphtalsaures Silber einwirken werde. Man könnte einen derartigen Versuch für um so aussichtsloser halten, als Rich. Meyer und A. Jugilewitsch[1]) kürzlich nachgewiesen haben, dass phtalsaures Silber mit Benzylchlorid nicht in Reaction gebracht werden kann. Statt dessen lehrt nun aber der Versuch, dass sich rhodinolphtalsaures Silber mit Benzylchlorid ungemein glatt und ganz quantitativ umsetzt. Wollte man jedoch hieraus den Schluss ziehen, dass das p-Nitrobenzylchlorid sich bei dieser Reaction analog dem Benzylchlorid verhalten werde, so würde man wieder fehl greifen. Das sonst so überaus reactionsfähige Nitrochlorid kann man ebensoviele Stunden, als das Benzylchlorid Minuten zur vollständigen Umsetzung braucht, mit dem Silbersalz erhitzen, man findet im Reactionsprodukt nur wenig Chlorsilber, die Hauptmenge des Silbersalzes wird mit nahezu unverändertem Schmelzpunkt (Schmelzp. nicht ganz scharf bei 130° gefunden) wiedergewonnen, wenn man das unveränderte p-Nitrobenzylchlorid mit Wasserdampf abgetrieben hat.

Rhodinolphtalsaures Methyl,

$$C_{10}H_7O.CO.C_6H_4.COOCH_3 = 314,0.$$

1,8 Grm. rhodinolphtalsaures Silber wurden in 5 Ccm. kaltem Methylalkohol suspendirt und 1 Ccm. Jodmethyl zugegeben. Im ersten Augenblick wurde das weisse Silbersalz schwarz, gleich darauf ging es plötzlich in Lösung, und es schied sich unter lebhafter Erhitzung gelbes Jodsilber ab. Die ganze Reaction war in einer Minute beendet; man filtrirte ab, wusch das Jodsilber mit etwas Methylalkohol aus und destillirte vom Filtrat den Methylalkohol aus dem Wasserbade ab. Da der Methylester bei dieser Operation nicht neutral erhalten wurde und als Nebenprodukt freie Rhodinolphtalsäure entstanden war, zogen wir es vor, bei einer Wiederholung des Versuches Benzol als Lösungsmittel für das Silbersalz anzuwenden.

20 Grm. rhodinolphtalsaures Silber werden in 25 Ccm.

---

[1]) Ber. 30, 780. (1897.)

Benzol gelöst und zu der filtrirten und erkalteten Lösung 6 Ccm. Jodmethyl (statt berechnet 7 Grm. = 3,2 Ccm.). Die klare Lösung erhitzt sich spontan, ohne dass indessen die Reaction zu heftig wird, und verwandelt sich in einen Brei von Jodsilber. Nach dem Wiedererkalten saugt man ab, wäscht das Jodsilber dreimal mit je 10 Ccm. Benzol aus und destillirt von dem Filtrat das Benzol ab. Man erhält $12^1/_2$ Grm. rhodinolphtalsaures Methyl. Wenn der Ester noch sauer reagirt, kann man ihn mit etwas Sodalösung neutralisiren, muss dann aber mit sehr viel Wasser nachwaschen, da die gebildete Seife sonst in den Aether übergeht und der Ester in Folge dessen nicht aschenfrei erhalten wird.

Das rhodinolphtalsaure Methyl addirt in Chloroformlösung oder in Schwefelkohlenstofflösung sehr leicht Brom. Es werden vier Atome Brom verbraucht, aber das gebildete Tetrabromid konnten wir nicht krystallisirt erhalten, weil es leicht Bromwasserstoff abspaltet.

Rhodinolphtalsaures Aethyl,

$C_{10}H_{17}O.CO.C_6H_4.CO.OC_2H_5 = 327,9.$

Aethyljodid reagirt fast ebenso leicht wie Jodmethyl mit rhodinolphtalsaurem Silber, während sich die Anwendung von Bromäthyl zur Darstellung des Esters nicht empfiehlt, weil das Bromäthyl, wie schon oben (S. 22) bemerkt, nur sehr träge einwirkt. 9 Grm. gepulvertes rhodinolphtalsaures Silber werden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit 25 Ccm. absolutem Alkohol übergossen und nach erfolgter gleichförmiger Vertheilung 2 Ccm. Jodäthyl zugegeben. In wenigen Minuten erwärmt sich die Mischung spontan und scheidet schön gelbes Jodsilber ab. Nach dem Wiedererkalten ist die Umsetzung beendet; man filtrirt ab, wäscht mit 30 Ccm. absolutem Alkohol nach, destillirt vom Filtrat den Alkohol im Wasserbade ab und bewahrt den hinterbleibenden, schwach gelb gefärbten Ester über Schwefelsäure im Vacuum auf. Er besitzt einen honigartigen Geruch.

Das rhodinolphtalsaure Aethyl lässt sich auch im luftleeren Raum nicht unzersetzt destilliren; unter Gasentwicklung geht von 100° — 250° ein empyreumatisch riechendes, gelbes Oel über, welches schon in der Wärme reichlich weisse Krystalle

von Phtalsäureanhydrid abscheidet (Schmelzp. des Rohproduktes 129°, der daraus dargestellten Phtalsäure 183°).

Voraussichtlich wird sich auch zur Darstellung des Aethylesters das Arbeiten in Benzollösung empfehlen.

Rhodinolphtalsaures Benzyl,

$$C_{10}H_{17}O . CO . C_6H_4 . CO . OCH_2C_6H_5 = 389,5.$$

40 Grm. rhodinolphtalsaures Silber werden in 50 Ccm. Benzol warm gelöst und der filtrirten Lösung, ehe sie zu krystallisiren beginnt, 15 Ccm. Benzylchlorid (berechnet 12,6 Grm. = 13,3 Ccm.) zugegeben. Beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt sich aus der klaren Lösung Chlorsilber abzuscheiden. Nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade ist der Niederschlag schwer und käsig. Man giesst vom Chlorsilber ab, kocht dieses nochmals mit 50 Ccm. Benzol aus und behandelt die vereinigten Filtrate mit Wasserdampf, um den Benzylester vom Benzol und von etwas unverändertem Benzylchlorid zu befreien. Den hinterbleibenden Ester schüttelt man noch mit etwas sehr verdünnter Kaliumcarbonatlösung und nimmt ihn mit Aether auf. Nach dem Abdestilliren des Aethers[1]) hinterbleibt der reine Benzylester als fast farbloses Oel, welches durch Erhitzen auf dem Wasserbade, schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure von den anhaftenden Spuren von Aether befreit wird. Die Ausbeute betrug 23 Grm. In der Kupferoxydperle geprüft, erwies sich der Ester als völlig chlorfrei, dagegen enthielt er eine Spur Kali, die als Kaliumcarbonat bei der Verbrennung hinterblieb.

0,1279 Grm. gaben 0,3564 Grm. CO_2, 0,0851 Grm. H_2O und hinterliessen 0,0003 Grm. Asche.

	Berechnet für $C_{25}H_{29}O_4 = 389,5$:	Gefunden:
C	76,50	76,12 %
H	7,19	7,47 „ .

Der Benzylester löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv orangegelber Farbe. 1 Ccm. rhodinolphtalsaures Benzyl wurde in 10 Ccm. auf 0° abgekühlte, destillirte Schwefelsäure langsam unter Umschütteln eingetropft und die dicke, orangebraune Flüssigkeit auf Eis gegossen; dabei schied sich

[1]) Der Aether darf nicht mit hygroskopischen Salzen getrocknet werden, da die Rhodinolphtalsäureester ein grosses Lösungsvermögen für solche Salze besitzen und schwer aschenfrei zu erhalten sind.



ein hellgelber, fester Körper ab, der mit Eiswasser, dann mit kalter Sodalösung digerirt und wieder mit Eiswasser gewaschen wurde. Das Produkt ist in Alkohol sehr schwer löslich, löst sich auch ziemlich schwer in Chloroform. Aus heissem Eisessig, von dem es leichter aufgenommen wird, kommt es beim Abkühlen in Flocken heraus. Da dieses Umwandlungsprodukt aber keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, haben wir auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

Das rhodinolphtalsaure Benzyl reagirt ziemlich leicht mit organischen Basen. Als 1 Ccm. Benzylester mit 1 Ccm. Anilin im Oelbade 2 Stunden lang auf 140°—150° erhitzt wurde, schieden sich aus der heissen Lösung nach einiger Zeit weisse Prismen ab, die sich noch vermehrten, als die Temperatur auf 160° gesteigert wurde. Sie wurden am anderen Tage abgesaugt und mit Aether ausgewaschen. Die Untersuchung zeigte jedoch, dass hier keine Rhodinolverbindung mehr vorlag, die Krystalle wurden an ihrer Sublimirbarkeit und ihrem Schmelzp. 205° als reines Phtalanil[1])

$$C_6H_4\langle {CO \atop CO} \rangle N.C_6H_5$$

erkannt.

Das rhodinolphtalsaure Benzyl addirt in Chloroformlösung oder Schwefelkohlenstofflösung Brom. 2 Atome Brom werden sofort, 2 weitere Atome nach einiger Zeit entfärbt. Das entstehende Tetrabromid haben wir nicht in krystallisirter Form erhalten.

Wir hofften trotzdem die Reaction für die maassanalytische Bestimmung des Rhodinols neben Citronellol nutzbar machen zu können, und hielten es zu diesem Zwecke nicht für nöthig, den Benzylester in reinem Zustande zu isoliren. Wir übergossen das rhodinolphtalsaure Silber mit überschüssigem Benzylchlorid, in dem es sich schon in der Kälte sehr leicht auflöst, und titrirten die nach dem Erwärmen im Wasserbade entstandene, neben Chlorsilber und überschüssigem Benzylchlorid den Benzylester der Rhodinolphtalsäure enthaltende Reactionsmasse mit Zehntelnormalbromlösung.

0,204 Grm. rhodinolphtalsaures Silber (0,005 Mol.), im

[1]) Vergl. Döbner, Ann. Chem. 211, 267. (1881.)

Reagirrohr in 1 Ccm. Benzylchlorid gelöst und im siedenden Wasserbade bis zur vollendeten Abscheidung des Chlorsilbers erhitzt, verbrauchten nach dem Abkühlen in Eiswasser 22 Ccm. chloroformische Zehntelnormalbromlösung, bis die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt war und auch nach $^1/_4$ stündigem Stehen deutliche Bläuung angefeuchteten Jodkaliumstärkepapiers hervorrief.

0,204 Grm. ebenso verbrauchten 21 Ccm., berechnet 20 Ccm. Zehntelnormalbromlösung.

Bei späteren Versuchen haben wir aber nicht wieder Zahlen erhalten können, die so gut mit der Theorie übereinstimmten. Der Grund dieser Erscheinung ist uns unbekannt und wir können daher einstweilen die Titration mit Brom zur Bestimmung des Rhodinols nicht empfehlen.

Versuche zur Darstellung anderer Rhodinolestersäuren.

Die Leichtigkeit, mit der das Phtalanhydrid mit Rhodinol reagirt, findet sich nach unseren Erfahrungen merkwürdiger Weise bei keinem anderen Anhydrid einer mehrbasischen Säure wieder. Bereits in unserer vorläufigen Mittheilung (a. a. O.) haben wir darauf hingewiesen, dass die Rhodinolcamphersäure, deren Analyse wir schon damals mittheilten, weniger einladende Eigenschaften besitzt, als die Rhodinolphtalsäure und sich bedeutend schwerer bildet. Wir haben daher diese Verbindung und namentlich ihre Salze nicht näher untersucht. Nach der für die Phtalsäure angegebenen Methode erhält man hier gar keinen Ester, man mag noch so lange im Wasserbade erhitzen. Erst als das Camphersäureanhydrid mit dem Rhodinol 10 Stunden lang auf 130° erhitzt wurde, erhielt man die gewünschte Verbindung, die, in bekannter Weise von neutralen Produkten befreit, analysenrein war[1]), aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Aus der Rhodinolcamphersäure bei niedriger Temperatur mit Alkali wieder Rhodinol abzuspalten, wie dies bei der Phtalsäureverbindung so leicht ausführbar ist,

---

[1]) Analytische Belege für diese Verbindung finden sich bereits in unserer vorläufigen Mittheilung, dies. Journ. [2] 53, 44. (1896.)

gelingt nicht; zur Reinigung des Rhodinols ist die Camphersäureverbindung aus diesem Grunde ganz ungeeignet.

Wir gingen daher zu den der Phtalsäure ganz nahestehenden halogensubstituirten Phtalsäuren über, mussten aber zu unserer Ueberraschung erfahren, dass weder Tetrachlorphtalanhydrid noch Dichlorphtalanhydrid mit Rhodinol in Reaction gebracht werden konnten, obwohl die Bedingungen mehrfach variirt und die Temperatur schliesslich bis auf 170° gesteigert wurde. Auch mit der Tetrabromphtalsäure, welche wir nach Blümlein[1]) aus Tetrabrom-o-xylol darstellten, waren wir nicht glücklicher. Es zeigt dies aufs Neue, wie wenig man in der Chemie des Rhodinols erwarten darf, dass Analoge auch analog reagiren, und dass die bisher über die Unterschiede in der Reactionsfähigkeit bei ähnlichen Verbindungen entwickelten theoretischen Ansichten zur Erklärung der Erscheinungen nicht ausreichen.

Auch das Naphtalsäureanhydrid, von dem wir eine Probe der Güte des Herrn Prof. Graebe in Genf verdankten und das wir uns dann selber aus Acenaphten darstellten[2]), Cinchomeronsäureanhydrid, Camphoronsäureanhydrid, sowie das Anhydrid der Hemimellithsäure[3]) erwiesen sich dem Rhodinol gegenüber als träge Reagentien.

Bernsteinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und selbst Pyrocinchonsäureanhydrid wirken zwar verhältnissmässig leicht unter Gelbfärbung auf Rhodinol ein, aber Derivate mit charakteristischen Eigenschaften und hervorragender Krystallisationsfähigkeit, wie wir sie suchten, wurden auch hier nicht erhalten.

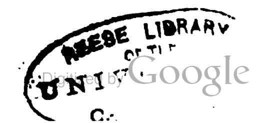
III. Ueber Vorkommen und Nachweis des Rhodinols, $C_{10}H_{17}.OH$, in ätherischen Oelen;

von

H. Erdmann und **P. Huth.**

In den vorstehenden Abhandlungen sind eine Reihe von charakteristischen Derivaten des Rhodinols, $C_{10}H_{17}.OH$, be-

[1]) Ber. 17, 2493. (1884.)
[2]) Vergl. Erdmann, Präparatenkunde 2, 246.
[3]) Graebe u. Leonhardt, Ann. Chem. 290, 217.



schrieben worden, welche sich zum Nachweis und zur Bestimmung dieses für die Parfümindustrie so ungemein wichtigen Alkohols verwerthen lassen. Wir haben einige ätherische Oele und einige künstliche Produkte der Terpenindustrie nach dieser Richtung hin untersucht und theilen im Nachstehenden diejenigen Methoden mit, welche sich uns als die zweckmässigsten für den gedachten Zweck erwiesen haben.

Von der Substanz, die nach ihrem Geruch, ihrem Siedepunkt oder nach der Schwefelsäureprobe (vergl. S. 5) die Anwesenheit von Rhodinol vermuthen lässt, wird 1 Grm. mit 1,5 Grm. Diphenylcarbaminchlorid und 1,35 Grm. Pyridin 2 Stunden lang in einem Reagenzglase im siedenden Wasserbade erhitzt, das Reactionsprodukt in einem Kolben mit Wasserdampf abgeblasen und, nachdem ungefähr 1 Lit. Wasser übergegangen ist, der beim Erkalten erstarrende Rückstand abfiltrirt, aus seinem 30 fachen Gewicht Alkohol umkrystallisirt und nach dem Trocknen gewogen.

Zur Prüfung der Genauigkeit dieser Methode wurde Linalool mit 10% Rhodinol versetzt und 1 Grm. dieser Mischung in oben angegebener Weise behandelt. Beim Abtreiben mit Wasserdampf ging viel Diphenylamin in weissen Krystallen über. Der nicht flüchtige Rückstand, der beim Abkühlen und Schütteln erstarrte, wurde mit Wasser ausgewaschen. Aus Alkohol krystallisirte er leicht in langen, weissen Nadeln, welche die ganze Flüssigkeit erfüllten. Dieselben wogen nach dem Trocknen 0,065 Grm. und schmolzen zwischen 80° und 82°. Beim nochmaligen Umkrystallisiren wurde der constante Schmelzp. 81°—82° erreicht. (Versuch von Dr. Ernst Erdmann.)

Schwerer ist es, bei Anwesenheit von viel Citronellol das Rhodinol nach der Urethanmethode in reinem Zustande abzuscheiden; man erhält zunächst niedrig schmelzende Krystalle, welche anscheinend eine Molekularverbindung von Rhodinoldiphenylurethan und Citronelloldiphenylurethan darstellen, zwischen 40° und 50° schmelzen und erst nach häufigem Umkrystallisiren in reines Rhodinoldiphenylurethan übergehen.

0,9 Grm. Citronellol[1]), mit 0,1 Grm. chemisch reinem

---

[1]) Dargestellt aus Citronellaldehyd nach Dodge; vergl. unten.

Rhodinol versetzt, wurden mit 1,5 Grm. Diphenylcarbaminchlorid und 1,35 Grm. Pyridin $2^1/_2$ Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Farbenerscheinungen waren ähnliche wie bei Anwendung reinen Rhodinols; nach dem Abtreiben mit Wasserdampf wurde das Wasser von dem beim Erkalten zähflüssigen Rückstande durch ein genässtes Filter abgegossen und das Reactionsprodukt in 30 Ccm. heissem Weingeist gelöst. Da beim Erkalten nichts krystallisirte, wurden 5 Ccm. Wasser zugegeben und in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz abgekühlt. Bald bildeten sich in der trüben Lösung kleine Kryställchen und binnen einer halben Stunde war die ganze Flüssigkeit zu einem Brei sehr voluminöser, wolliger Krystalle erstarrt. Abgesaugt und mit der Mutterlauge vollends auf das Filter gebracht, wogen die noch weichen Krystalle 0,25 Grm. und schmolzen bei 40°—50°.

Die directe Ausbeute an Krystallen übersteigt also die für Rhodinolurethan berechnete, was die oben ausgesprochene Vermuthung rechtfertigt, dass das Rhodinoldiphenylurethan mit dem Citronelloldiphenylurethan eine lose Verbindung zu bilden vermag, welche bei niederer Temperatur schmilzt. Krystallisirt man diese niedrig schmelzenden Krystalle mehrmals aus Alkohol um, wobei man den Alkohol zweckmässig auf −20° abkühlt, weil bei dieser Temperatur das Rhodinoldiphenylurethan in Weingeist fast völlig unlöslich ist, so erhält man schliesslich reines Rhodinoldiphenylurethan vom richtigen Schmelzpunkt.

Um festzustellen, in wie weit unsere Methode geeignet ist, auch aus ganz rohen Gemischen kleine Mengen von Rhodinol zu isoliren und zu charakterisiren, wurden ferner eine ganze Reihe von Versuchen mit natürlichen ätherischen Oelen angestellt. Wir geben hier diejenigen Versuche wieder, welche direct zu einem positiven Resultate führten, betonen jedoch, dass es bei genauen Untersuchungen vorzuziehen ist, falls man genügende Mengen des Untersuchungsmaterials besitzt, das Oel zuerst im Vacuum zu destilliren und die beim Siedepunkte des Rhodinols übergehende Fraction alsdann mit Diphenylcarbaminchlorid und Pyridin zu prüfen. Die im Nachfolgenden beschriebenen Proben zeichnen sich aber durch ihre sehr bequeme und schnelle Ausführbarkeit aus und lassen das Rhodinol ebenfalls mit Sicherheit erkennen, wenn es sich nicht in gar

zu minimalen Mengen in dem Oele vorfindet. Enthält das Oel kein Rhodinol, so pflegt mit den Wasserdämpfen Diphenylamin als bald erstarrendes Oel überzugehen. In keinem Falle haben wir unverändertes Diphenylcarbaminchlorid in dem rückständigen Reactionsprodukt nachweisen können; das umkrystallisirte Urethan erwies sich stets als vollkommen chlorfrei, wovon man sich mit Hülfe der Beilstein'schen Kupferoxydperle sehr leicht überzeugen kann. Aus folgenden Oelen wurde bei Anwendung von 5 Ccm. Oel, 6,5 Grm. Diphenylcarbaminchlorid und 3,5 Ccm. Pyridin krystallisirtes Rhodinoldiphenylurethan vom richtigen Schmelzpunkt erhalten:

I. Türkisches Rosenöl;
II. Deutsches Rosenöl;
III. Französisches Geraniumöl;
IV. Geraniumöl von der Insel Bourbon (Réunion);
V. Syrisches Geraniumöl;
VI. Gingergrassöl;
VII. Citronellöl;
VIII. Türkisches Palmarosaöl;
IX. Neroliöl bigarade;
X. Neroliöl von Portugal.

Die Ausbeuten waren recht verschieden; während die Neroliöle nur sehr wenig freies Rhodinol enthalten, gab das türkische Rosenöl z. B. eine Ausbeute von 8,3 Grm. Rohurethan, welche freilich beim einmaligen Umkrystallisiren auf 4,4 Grm. noch nicht ganz reines Rhodinoldiphenylurethan zusammenschmolzen.

0,2076 Grm. Rhodinoldiphenylurethan aus türkischem Rosenöl gaben 0,6012 Grm. CO_2 und 0,1517 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{27}NO_2 = 346,9$:	Gefunden:
C	79,05	78,89 %
H	7,78	8,17 „.

Ueberhaupt zeigen die Rosenöle, wenn man das Rhodinol aus ihnen nicht erst herausfractionirt, sondern das Rohöl auf Urethan verarbeitet, ein eigenthümliches Verhalten, dem wir bei anderen Oelen nicht begegnet sind. Mit Wasserdämpfen lässt sich aus der Rohschmelze nur sehr wenig abtreiben (ungefähr 1 Ccm. aus 5 Ccm. Rosenöl) was darauf hinweist, dass

die Hauptmenge des Oels mit dem Diphenylcarbaminchlorid reagirt hat. Aber das zurückbleibende Urethan zeigt auffallend niedrigen Schmelzpunkt und grosse Löslichkeit. Am auffallensten war dies bei Verarbeitung des französischen Rosenöls von Grasse, welches wir deswegen, obwohl es zweifellos Rhodinol enthält, doch in die obige Tabelle der durch die Urethanprobe ohne weiteres als rhodinolhaltig erkennbaren Oele nicht aufnehmen konnten. 5 Ccm. Rosenöl von Grasse gaben nämlich 7,8 Grm. Rohurethan, die, in 7 Ccm. heissem Alkohol gelöst, nur 1,1 Grm. auskrystallisiren liessen; und diese weissen Krystalle schmolzen bereits bei 40°—42°. Die Anwesenheit von Citronellol, welches ja in den Rosenölen doch nur in untergeordneter Menge vorkommt[1]), kann allein kaum die Ursache dieser Erscheinung sein, denn die ebenfalls citronellolhaltigen Geraniumöle zeigen sie nicht in dem Maasse. Das Citronellol liefert ein flüssiges Diphenylurethan; seine Anwesenheit neben Rhodinol kann daher die Ausbeute an reinem Rhodinolurethan stark herabsetzen — französisches Geraniumöl lieferte nur 1 Grm., Bourbongeraniumöl 0,5 Grm. Rhodinoldiphenylurethan — aber doch den Schmelzpunkt des festen Urethans kaum in so kolossaler Weise herabdrücken, wie wir es bei dem Rosenöl von Grasse beobachteten. Man findet bei citronellolhaltigen Oelen den Schmelzpunkt der ersten Krystallisation an Urethan gewöhnlich bei etwa 70° und beim weiteren Umkrystallisiren wird dann ziemlich rasch der richtige Schmelzpunkt des Rhodinoldiphenylurethans erreicht. Der so ungemein niedrige Schmelzpunkt des aus Rosenöl erhaltenen Rohurethans berechtigt daher zu der Vermuthung, dass im Rosenöl ausser Rhodinol und Citronellol vielleicht noch ein dritter Alkohol, der gleich dem Rhodinol zur Bildung eines krystallisirten Diphenylurethans befähigt ist, in geringer aber wechselnder Menge vorkommt.

Von echten Geraniumölen, die wir von der Firma Robert Frères, Tombarel Frères Successeurs in Grasse (Südfrankreich) bezogen, haben wir grössere Quantitäten verarbeitet,

---

[1]) Barbier u. Bouveault, (Compt. rend. 122, 531. 1896) schätzen den Citronellolgehalt auf höchstens 20% im Rosenöl; Tiemann u. Schmidt (Ber. 29, 923. 1896) auf 25% im Rhodinol aus Rosenöl, was ungefähr auf dasselbe hinauskommt.

und zwar sowohl von dem genannten Hause selbst destillirtes Oel aus Grasse, von Pelargonium odoratissimum stammend, als auch das wohlfeilere Réunionöl, welches die Firma Tombarel direct von der Insel Bourbon (Réunion) bezieht. Nach den Angaben ihres Vertreters auf jener Insel wird dort vorzugsweise eine Abart des Pelargonium roseum verarbeitet.

Je 120 Ccm. beider Sorten Geraniumöl wurden im Vacuum bei 17—18 Mm. Druck destillirt.

Herkunft des Pelargoniumöls:	Vorlauf:	Hauptfraction 120°—130°:	Rückstand:
I. Grasse	18 Grm. oder 20 Ccm.[1])	66 Grm.	25 Grm.
II. Réunion	15 Ccm.	80 Grm.	gering.

Die von 120°—130° übergehende Hauptfraction wurde mit Essigsäureanhydrid genau nach den Angaben von Monnet im geschlossenen Gefäss 8 Stunden lang auf 140° erhitzt, der Acetylester zuerst mit alkalischem und nachher mit reinem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Produkt vollständig von Essigsäure befreit war, und dann im Vacuum destillirt. Der zwischen 127° und 132° übergehende Acetylester des Rhodinols wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol gemischt und allmählich unter Umschütteln etwas mehr als 1 Mol. feingepulvertes Kali eingetragen, wobei unter spontaner Erwärmung die Verseifung des Acetylrhodinols eintritt. Nach einstündigem Stehen in der Kälte wird der Alkohol unter vermindertem Druck aus dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und das abgeschiedene Oel im Vacuum bei 17—18 Mm. destillirt. Das erhaltene Rhodinol hatte in beiden Fällen einen feinen rosenartigen Geruch; der Vorlauf besass einen weniger angenehmen, an Citronellon erinnernden Geruch.

Nr.	Angewandte Fraction vom Siedep. 120°—130°:	Acetylester:	Rhodinol, Siedep. 120°—125°:
I.	66 Grm.	62 Grm.	42 Grm.
II.	75 Grm.	86 Grm.	40 Grm.

Das spec. Gew. beider Rhodinolsorten wurde erheblich verschieden gefunden:

Rhodinol Nr. I: spec. Gew. 0,8817 bei 21°,
Rhodinol Nr. II: spec. Gew. 0,8749 bei 16°.

---

[1]) Spec. Gew. 0,885 bei 20°.

Nach diesen Unterschieden im spec. Gew. ist das Rhodinol aus Réunionöl stärker mit Citronellol verunreinigt, als dasjenige aus französischem Geraniumöl. Dies zeigt sich auch sofort bei der Urethanprobe; es bildet sich als Nebenprodukt flüssiges Citronellolurethan, und dieses hindert das Rhodinolurethan am Krystallisiren:

	Angewandt:	Abdestillirtes Oel:	Umkrystallisirtes Urethan:
Rhodinol I.	5 Ccm.	2,6 Ccm.	2,4 Grm.
Rhodinol II.	5 Ccm.	2,0 Ccm.	0,7 Grm.

Die Mutterlauge von dem auskrystallisirten Rhodinolurethan enthält, namentlich bei dem Réunionöl (Nr. II) noch erhebliche Mengen von krystallisationsfähigem Urethan. Wie wir neuerdings fanden, lässt sich dieses durch Abkühlen der weingeistigen Lauge in einer Kältemischung am bequemsten gewinnen. In obiger Tabelle sind nur die direct auskrystallisirenden Mengen angegeben.

Die soeben beschriebene Vorreinigung des Rhodinols durch seinen Essigsäureester geht ausserordentlich bequem und glatt von statten und ist der ältereren Methode von Haller[1]) und von Dodge[2]) nach unseren Erfahrungen entschieden vorzuziehen. Die Trennung des Rhodinols von nichtalkoholischen Bestandtheilen bietet in der That nach dem Monnet'schen Verfahren nicht die mindesten Schwierigkeiten und zur Umwandlung in die sauren Ester mit zweibasischen Säuren, durch welche Haller das Borneol und Dodge das Citronellol sowie das Rhodinol reinigte, empfehlen wir lieber keine ganz rohen Oele anzuwenden. Man wird dadurch manchen Schwierigkeiten aus dem Wege gehen, welche das eigenartige chemische Verhalten dieser sauren Ester, die sich namentlich im unreinen Zustande sehr leicht und in unberechenbarer Weise zersetzen, mit sich bringt.

Durch besondere Versuche haben wir uns davon überzeugt, dass der neuerdings empfohlene Ersatz der Bernsteinsäure in dem Verfahren von Haller und Dodge durch Camphersäure durchaus unzweckmässig ist und zu keinem brauchbaren Produkte

---

[1]) Compt. rend. 103, 1308. (1889.)

[2]) Amer. chem. Journ. 12, 563. (1890.)

führt. Sehr richtig bemerkt Haller[1]) über dieses Verfahren: „Comme M M. Tiemann et P. Krüger, nous avons observé que la résistance qu'opposent les éthers camphoriques a le saponification ne permet pas de recommander l'emploi de cet acide dans les traitements des essences, d'autant plus qu'il est moins économique que les anhydrides phtalique et succinique."

Nach diesem Urtheil von Haller können wir hier auf die Wiedergabe unserer eigenen, recht zeitraubenden Versuche verzichten und bemerken nur gegenüber einer Notiz von Tiemann und Krüger[2]), dass Rhodinol und Citronellol, auch wenn man nicht nach der Natriummethode arbeitet, sondern den Alkohol direct mit dem Säureanhydrid erhitzt, ebenfalls „äusserst schwierig verseifbare Campherestersäuren" liefern. Es ist auch vom theoretischen Standpunkt durchaus nicht einzusehen, warum das Camphersäureanhydrid mit Natriumrhodinolat, wie es Tiemann und Krüger anwenden, eine andere Estersäure liefern soll als mit freiem Rhodinol.

Als wir z. B. aus 120 Grm. Réuniongeraniumöl durch Behandeln mit alkoholischem Kali und Destillation mit Wasserdampf ein Rohrhodinol dargestellt und dieses (95 Grm.) durch 10stündiges Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Camphersäureanhydrid auf 135°—140° in Rhodinolcamphersäure verwandelt hatten, zeigte diese (120 Grm.), in sehr concentrirter weingeistiger Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Aetzkali (50 Grm.) eine Stunde lang sehr heftig gekocht, noch keine Spur von Verseifung.

Erst als wir die ätzend alkalische concentrirte Lösung in eisernen Autoklaven auf 135°—140° erhitzten, trat Verseifung ein, aber bei so hoher Temperatur hatte das concentrirte Alkali auf die Qualität des entstandenen Rhodinols ungünstig eingewirkt. Wir isolirten gegen 50 Grm. eines grünlich gefärbten Destillates vom ungefähren Siedepunkt des Rhodinols, aber von wenig angenehmem Geruch, welches das spec. Gew. 0,8712 bei 18,6° zeigte. Dieses Rohrhodinol lieferte, als 5 Ccm.

---

[1]) Compt. rend. 122, 869. (1896.)

[2]) „Um zu den verseifbaren Campherestersäuren zu gelangen, muss man Camphersäureanhydrid mit dem betreffenden Alkohol erhitzen" (Ber. 29. 903. 1896).

davon der Urethanprobe unterworfen wurden, 1,2 Grm. umkrystallisirtes Rhodinoldiphenylurethan neben flüssigbleibendem Urethangemisch und 1,8 Ccm. flüchtigem Oel.

Analyse einiger rhodinolhaltigen Handelsprodukte.

In unserer vorläufigen Mittheilung zur Kenntniss des Rhodinols oder Geraniols[1]) haben wir bereits darauf hingewiesen, dass die Rhodinolsorten des Handels Beimengungen verschiedener Art enthalten, welche auf den Geruch dieser Produkte und dem entsprechend natürlich auf ihren Handelswerth als Parfüm von ausserordentlich grossem Einfluss sind. Im Laufe unserer Untersuchungen hat sich nun herausgestellt, dass diese Beimengungen doch auch ihrer Menge nach erheblicher sind, als wir dies im ersten Augenblick annahmen.

„Essence de roses“ der Société Anglo-Française des Parfums perfectionnés in Courbevoie bei Paris.— Dieses Produkt siedet unter gewöhnlichem Druck bei 219° bis 222°, im Vacuum unter 10 Mm. Druck bei 110°—113°. 1 Grm. davon lieferte 0,95 Grm. umkrystallisirtes Urethan; aus der Mutterlauge liessen sich weitere 0,09 Grm. durch Wasserzusatz im krystallinischen Zustande ausfällen.

„Geraniol“ der Firma Schimmel & Co. in Leipzig. — Mit den Wasserdämpfen gingen übelriechende Beimengungen über und das zurückbleibende Urethan wog nach dem Umkrystallisiren aus 30 Ccm. Alkohol 0,86 Grm. Aus der Mutterlauge liessen sich mit Wasser noch 0,11 Grm. eines weniger scharf schmelzenden Produktes ausfällen.

Wir haben das als „chemisch rein“ in den Handel kommende „Geraniol“ sehr häufig frisch bezogen und an den zahlreichen Proben festgestellt, dass sie von wechselnder Beschaffenheit waren und nur selten einen ganz constanten Siedepunkt zeigten, mitunter im Vacuum destillirt sogar innerhalb ziemlich weiter Grenzen übergingen. Alle diese Proben von „Geraniol“ fielen, wie wir schon in unserer vorläufigen Mittheilung (a. a. O.) betonten, durch einen dem reinen Rhodinol keineswegs zukommenden eigenthümlich faden Geruch auf, welcher sich dann

[1]) A. a. O.

besonders unangenehm bemerkbar macht, wenn man ein Pröbchen in nur theilweise gefülltem Gefässe einige Zeit stehen ist.

Es ist uns nun gelungen, die Natur dieser übelriechenden Verunreinigung festzustellen. Destillirt man nämlich von etwa 100 Grm. Geraniol von Schimmel & Co. im Vacuum mit Kahlbaum'schem Siedeaufsatz[1]) das darin enthaltene Rhodinol ab, so hinterbleibt als schwerer flüchtig ein stark chlorhaltiges Oel, welches, in einem kleinen Kölbchen für sich destillirt, einen wenig constanten höheren Siedepunkt zeigt. Um das Chlor in dieser höher siedenden Fraction nachzuweisen, genügt die einfache Beilstein'sche Kupferoxydprobe. Man formt aus angefeuchtetem Kupferoxydpulver eine Perle, befestigt diese in der Oese eines dünnen Platindrahtes, und glüht sie in der oxydirenden Bunsenflamme, am besten unter Zusatz eines Körnchens Salmiak, so lange aus, bis die Chlorreaction und die Natriumreaction verschwunden sind. Nun bringt man 5 Tropfen des höher siedenden Geraniolantheils auf ein reines Uhrglas, taucht die Kupferoxydperle in diese Probe, entzündet sie und taucht sie weiter so lange in die Probe ein bis diese völlig vom Kupferoxyd aufgesogen ist. Bei einiger Uebung gelingt dies sehr leicht, ohne dass die Flamme erlischt, das Oel wird von dem porösen Kupferoxyd wie von einem Dochte aufgesogen. Aus dem chlorhaltigen Oel bildet sich bei der Verbrennung Salzsäure und der Rand des Flämmchens erscheint, namentlich bevor es ganz erlischt, grün gesäumt. Ein Theil der bei der Verbrennung entstehenden Salzsäure wird von dem Kupferoxyd fixirt, und bringt man nun die abgebrannte Kupferoxydperle wieder in die Bunsenflamme, so erhält man eine ganz intensiv grüne Flammenfärbung. Diese kleine Modification der Beilstein'schen Probe dürfte sich auch in anderen Fällen empfehlen, wo es sich darum handelt, Chlor in leichtflüchtigen Substanzen nachzuweisen.

Geraniol veshält sich also zum reinen Rhodinol genau so, wie das aus gechlortem Toluol dargestellte künstliche Bittermandelöl zu dem natürlichen. Es ist allgemein bekannt, in wie hohem Grade der synthetische Benzaldehyd dem natürlichen Bittermandelöl als Parfüm unterlegen ist, und die Firma

---

[1]) Ber. 29, 71. (1896.)

Schimmel & Co. hat vor einigen Jahren darauf hingewiesen[1]), dass diese Inferiorität ihre Ursache in dem Chlorgehalt des Produktes habe. Wendet man die von der genannten Firma zur Prüfung des Benzaldehyds empfohlene Probe auf ihr eigenes Produkt, das Handelsgeraniol an, so ist der Chlorgehalt dieses Geraniols ebenfalls sehr leicht zu entdecken. Man braucht nur einige Tropfen (etwa $^1/_2$ Grm.) auf ein Scheibe chlorfreien Filtrirpapiers zu tropfen, das Filtrirpapier in einem Porzellanschälchen zu verbrennen und die Verbrennungsgase in einem lose übergestülpten, innen angefeuchteten Becherglase von etwa 2—3 Lit. Inhalt aufzufangen. Es verdichtet sich dann in dem Becherglase genügend Salzsäure, so dass man beim Ausspülen mit Wasser im Filtrat von dem ausgeschiedenen Russ mit Silberlösung eine deutliche Chlorreaction erhält.

Bei der Darstellung der Diphenylurethanverbindung stört der chlorhaltige Körper anscheinend nicht; das Urethan wurde wenigstens leicht analysenrein erhalten.

0,2007 Grm. gaben 0,5812 Grm. CO_2 und 0,1435 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{27}NO_2 = 346,9$:	Gefunden:
C	79,05	78,90 %
H	7,78	7,86 „ .

Der Wärmewerth des Rhodinoldiphenylurethans aus Handelsgeraniol, welchen Hr. Prof. F. Stohmann zu bestimmen die Güte hatte, ergab sich zu 3025,7 Cal.

Das Handelsgeraniol schwankt in seinem spec. Gew. und ist mitunter erheblich schwerer als das reine Rhodinol. Bei einem besseren Produkt fanden wir das spec. Gew. 0,8824 bei 16° und bei dem durch Fractioniren daraus gewonnenen Rohrhodinol 0,8818 bei 17°. Wie man sieht, ist dies beinahe das spec. Gewicht des reinen Rhodinols; da aber das Handelsgeraniol sowohl Citronellol enthält, als auch chlorhaltige Körper, von denen das erstere das spec. Gew. erniedrigt, die letzteren es erhöhen, so sagt diese Constante hier gar nichts über die Reinheit des Produktes aus.

Während sich somit das Geraniol Schimmel schon bei der Fractionirung als ein Gemisch völlig heterogener Be-

---

[1]) Handelsbericht April 1890 und April 1891, S. 26ff.

standtheile erweist, unter denen das Rhodinol der procentualen Menge nach, die erwähnten chlorhaltigen Körper dagegen im Geruch des Präparates vorherrschen, so zeichnet sich das Handelsrhodinol der Société Chimique des Usines du Rhône zu Lyon durch einen so bewundernswerth scharfen, ganz constanten Siedepunkt und einen so reinen Geruch aus, dass wir im ersten Augenblick geneigt waren[1]), die procentuale Menge der Beimengung, welche dem Handelsrhodinol eine grössere Haltbarkeit, verglichen mit dem reinen Rhodinol ein niedrigeres spec. Gew. und einen etwas süsseren Geruch verleiht, sehr gering zu schätzen. Bei der Fortführung unserer Untersuchungen stellte sich aber heraus, dass diese Annahme nicht zutraf. Vergleicht man nämlich die Ausbeute an krystallisirtem Urethan, welche aus Handelsrhodinol und aus chemisch reinem Rhodinol erhalten werden, so fällt auf, dass die ersteren hinter den letzteren sehr erheblich zurückbleiben.

100 Ccm. Handelsrhodinol (von der Société Chimique des Usines du Rhône, vorm. Gillard P. Monnet & Cartier zu Lyon), 130 Grm. Diphenylcarbaminchlorid und 70 Ccm. Pyridin gaben nach dem Destilliren mit Dampf 19 Ccm. Oel und als Rückstand 176 Grm. rohes, noch weich krystallisirendes Rhodinoldiphenylurethan. Nachdem dieses Rohprodukt drei Mal aus je 150 Ccm. Alkohol umkrystallisirt worden war, war es rein und zeigte den Schmelzp. 82,2°, seine Menge war aber durch diese Reinigungsoperationen sehr stark zusammengeschmolzen.

1. 0,2088 Grm. gaben 0,6042 Grm. CO_2 und 0,1484 Grm. H_2O.
2. 0,2029 Grm. gaben 0,5864 Grm. CO_2 und 0,1438 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{23}H_{27}NO_2 = 346,9$:	Gefunden: 1.	2.
C	79,05	78,94	78,86 %
H	7,78	7,95	7,93 „ .

Die Verbrennung des Rhodinoldiphenylurethans aus Handelsrhodinol in der Bombe, welche Hr. Prof. F. Stohmann in Leipzig auszuführen die Güte hatte, ergab einen Wärmewerth von 3026,3 Cal. pro Mol., also vollkommen innerhalb der Fehler-

[1]) Zur Kenntniss des Rhodinols oder Geraniols, dies. Journ. [2] **53**, 46. (1896.)

grenzen übereinstimmend mit dem oben (S. 37) untersuchten Produkt anderer Herkunft.

Offenbar ist die Ausbeute an reinem krystallisirten Rhodinolurethan hier durch die gleichzeitige Anwesenheit eines flüssigen Nebenproduktes stark herabgedrückt worden. Indem man die Mutterlaugen so lange stehen liess, als sie noch Krystalle ausscheiden wollten, gewann man dieses flüssige Nebenprodukt in annähernd reinem Zustande. Aus einer Reihe von Operationen wurde schliesslich bei Verarbeitung von etwa 1 Kilogrm. Handelsrhodinol eine grössere Menge dieses flüssigen Nebenproduktes gesammelt und nach einigen Vorversuchen in folgender Weise weiter verarbeitet.

150 Grm. des flüssigen Nebenproduktes wurden mit 160 Ccm. Alkohol und 48 Grm. gepulvertem Aetzkali in einem Autoklaven 10 Stunden lang auf 140° erhitzt. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Oel mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende, farblose Oel scheidet beim Abkühlen festes Diphenylamin ab. Dieses wird abgesaugt, und der noch gelöste Rest von Diphenylamin dadurch entfernt, dass man das Oel in seinem doppelten Volumen Aether löst und mit 20—30 Ccm. 25 procent. Salzsäure durchschüttelt. Nach dem Absaugen des salzsauren Diphenylamins wird das Oel nochmals mit Wasserdampf gereinigt und im Vacuum fractionirt. Das Oel ging bei 124°—127° unter 27 Mm. Druck über, besass einen nur schwachen, süsslichen Geruch und erwies sich als Citronellol, $C_{10}H_{19}.OH$.

0,1410 Grm. gaben 0,3953 Grm. CO_2 und 0,1577 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}O = 155,1$:	Gefunden:
C	76,86	76,50 %
H	12,89	12,51 „.

Zum Vergleich wurde der Citronellalkohol nach dem Verfahren von Dodge[1]) dargestellt. 50 Ccm. Citronellaldehyd wurden mit 50 Ccm. absolutem Alkohol in eine weithalsige, dickwandige Zweiliterflasche gegeben und in einer Kältemischung auf —5° abgekühlt. Dann liessen wir 10 Ccm. einer Mischung von gleichen Volumen Eisessig und absolutem Alkohol zulaufen

[1]) Amer. Chem. Journ. 11, 456 (1889); 12, 553 (1890). — Ber. 23, Ref. 175; 24, Ref. 90.

und trugen 350 Grm. 9procent. Natriumamalgam auf einmal ein. Wasserstoffentwicklung findet in der ständig unter 0° gehaltenen Masse nicht statt. Durch Zutropfen weiterer Mengen von der Essigsäurealkoholmischung hält man die Flüssigkeit stets schwach sauer, wozu in der Stunde etwa 40 Ccm. Essigsäurealkohol nothwendig sind. Nach $^1/_2$ Stunde wird die Masse von ausgeschiedenem Natriumacetat breiig und muss von nun an fleissig gerührt werden. Nachdem etwa die Hälfte der erforderlichen Essigsäure zugetropft ist, beginnt eine grossblasige Wasserstoffentwicklung, was damit übereinstimmt, dass die von uns angewandte Natriummenge die doppelte der berechneten ist. Die ganze Operation dauert 4 Stunden; man lässt über Nacht stehen, trennt dann vom Quecksilber und destillirt mit Wasserdampf. Man erhält so 36 Ccm. Destillat, welches die von Tiemann[1]) angegebenen Eigenschaften besitzt.

Zur Charakterisirung des Citronellols haben wir eine Reihe von Derivaten dargestellt. Gegen Phtalanhydrid verhält sich das Citronellol ganz analog dem Rhodinol und mit anderen Anhydriden zweibasischen Säuren ist ebenso wie beim Rhodinol (s. oben S. 26) selten eine auch nur einigermassen glatte Umsetzung zu erzielen. Wir übergehen daher die mit zahlreichen anderen Säuren angestellten Versuche, welche zu keinen wohlcharakterisirten Verbindungen geführt haben und beschreiben hier nur die mit Phtalanhydrid erhaltenen Körper.

Citronellolphtalsäure, $C_{10}H_{19}O \cdot COC_6H_4COOH$.

Die Citronellolphtalsäure bildet sich in ganz der gleichen Weise wie die Rhodinolphtalsäure, zeichnet sich aber vor dieser durch grössere Beständigkeit und durch einen niedrigeren Schmelzpunkt ihres Silbersalzes aus. Ihr Benzylester unterscheidet sich von demjenigen der Rhodinolphtalsäure charakteristisch dadurch, dass er bei der Titration nur 2 Atome Brom verbraucht, ein Verhalten, welches zur Bestimmung des Citronellols neben Rhodinol verwandt werden kann.

Citronellolphtalsaures Silber,

$C_{10}H_{19}O \cdot COC_6H_4COOAg$.

2 Ccm. Citronellol (aus Handelsrhodinol) wurden mit 2 Grm.

[1]) A. a. O.

Phtalanhydrid 1 Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt, die entstandene klare Lösung wiederholt mit Wasser ausgekocht, die rückständige Citronellolphtalsäure nach dem Erkalten mit 1,4 Ccm. Ammoniak in das Ammoniumsalz verwandelt, welches zu einer Gallerte erstarrt. Diese wird in 15 Ccm. Wasser gelöst und durch Ausschütteln mit Aether gereinigt. Dann giebt man 10 Ccm. Weingeist und 4,5 Ccm. Normalsilberlösung hinzu, wobei das Silbersalz krystallinisch ausfällt. Man saugt es ab und wäscht mit etwas Alkohol und Aether. Die Ausbeute beträgt 1,1 Grm. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 118°.

Das direct gewonnene Silbersalz reisst, ebenso wie das rhodinolphtalsaure Silber, leicht etwas salpetersaures Silber mit nieder. Man findet daher in dem Rohprodukt den Silbergehalt zu hoch, den Kohlenstoffgehalt zu niedrig.

0,2911 Grm. gaben 0,5267 Grm. CO_2, 0,1411 Grm. H_2O u. 0,0804 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{18}H_{23}O_4Ag = 408,2$:	Gefunden:
Ag	26,23	27,63 %
C	52,57	49,39 „
H	5,63	5,42 „.

Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Methylalkohol wird das citronellolphtalsaure Silber in Prismen gewonnen, welche dem rhodinolphtalsauren Silber täuschend ähnlich sehen, sich aber von diesem durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt (120°—124°) unterscheiden. Dieses so gereinigte Salz hat den richtigen Silbergehalt.

0,1037 Grm. gaben 0,0278 Grm. Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	26,23	26,20 %.

Auch dieses Salz verändert sich beim längeren Aufbewahren, was an dem Sinken des Schmelzpunktes wahrgenommen werden kann. Das citronellolphtalsaure Silber ist in Methylalkohol leichter löslich als das rhodinolphtalsaure Silber.

Citronellolphtalsaures Methyl,

$$C_{10}H_{19}O \cdot COC_6H_4COOCH_3.$$

1,8 Grm. Silbersalz wurden in 5 Ccm. Methylalkohol suspendirt und 1 Ccm. Jodmethyl zugegeben. Im ersten Augenblick

wird das Salz schwarz; dann scheidet sich unter lebhafter Erhitzung gelbes Jodsilber ab. Man filtrirt, wäscht das Jodsilber mit etwas Methylalkohol aus und lässt das Filtrat verdunsten, wobei der Methylester als dicker, farbloser Syrup zurückbleibt. Da aber nach dieser Methode der Ester immer sauer reagirte, also vermuthlich freie Citronellolphtalsäure enthielt, so wurde bei einer nochmaligen Darstellung Benzol statt des Methylalkohols als Lösungsmittel angewandt und das Reactionsprodukt durch Waschen mit Sodalösung gereinigt.

Als der Methylester mit alkoholischem Ammoniak 2 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wurde, entstand ein in sechsstrahligen Sternen krystallisirender, in Chloroform schwer löslicher Körper, welcher sich aber nicht als das Gesuchte Amid der Citronellolphtalsäure erwies, sondern dem Schmelzpunkt nach Phtalamid (Schmelzp. 219°—220°) war.

Citronelloldiphenylurethan,

$$\begin{matrix} C_6H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big> N.COOC_{10}H_{19}.$$

1 Grm. Citronellol (aus Handelsrhodinol) wurde mit 1,5 Grm. Diphenylcarbaminchlorid und 1,35 Grm. Pyridin in einem Reagensglase mit Steigrohr 2 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Mischung färbt sich braun und trennt sich schliesslich in 2 Schichten. Beim Abdestilliren mit Wasserdampf geht neben dem dem überschüssig angewandten Carbaminchlorid entstammenden Diphenylamin nur wenig anscheinend unverändertes Citronellol über. Das Reactionsprodukt bleibt als nichtflüchtiges, im Wasser unlösliches Oel zurück, wird in Aether aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers im Vacuumexsiccator aufbewahrt. Die Ausbeute betrug 1,3 Grm. aus 1 Grm. Citronellol. Das Produkt erwies sich als identisch mit der in analoger Weise aus dem Citronellol von Dodge dargestellten Verbindung und lieferte bei der Analyse die auf S. 14 mitgetheilten Zahlen.

Bei der Behandlung mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung liefert das Citronelloldiphenylurethan krystallisirende Produkte, die wir nicht näher untersucht haben.

IV. Notiz über die Darstellung des Mentholcarbonats;

von

H. Erdmann.

Die bei den vorstehenden Arbeiten mehrfach angewandte Pyridinmethode ist sehr geeignet zur Darstellung von Mentholcarbonat. 30 Grm. Menthol werden in 30 Ccm. Chloroform gelöst, mit 25 Ccm. wasserfreiem Pyridin versetzt und nun unter Kühlung durch eine Kältemischung 55 Ccm. einer chloroformischen Phosgenlösung (entsprechend 10 Grm. Phosgen) langsam unter Umschütteln zugegeben. Nach eintägigem Stehen in der Kälte wird das Produkt, ohne die entstandenen beiden Flüssigkeitsschichten von einander zu trennen, mit Wasserdampf behandelt, wobei neben Pyridin nur Spuren von unverändertem Menthol übergehen. Im Rückstande hinterbleibt in fast quantitativer Ausbeute krystallinisches Mentholcarbonat, welches mit heissem Wasser gewaschen und aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Das in diesem Lösungsmittel schwer lösliche Carbonat kommt beim Erkalten in langen, weissen Prismen heraus und schmilzt constant bei 105°.

G. Arth[1]) hat das Mentholcarbonat bereits beschrieben. Er liess Cyangas oder Chlorcyan auf Mentholnatrium einwirken, erhielt dabei Menthylurethan und isolirte das Mentholcarbonat als Nebenprodukt in kleiner Menge aus den Mutterlaugen.

Die eben beschriebene Darstellungsmethode gestattet nun, das Carbonat des Menthols schnell und bequem darzustellen. Da das Methol medicinische Verwendung findet, aber durch seine reizende Einwirkung auf die Schleimhäute mitunter lästig fällt, so hat man dem Mentholcarbonat schon seit einigen Jahren von pharmakologischer Seite eine gewisse Aufmerksamkeit zugewendet.[2]) Diese Notiz wird daher vielleicht demjenigen willkommen sein, der die medicinische Wirkung des nun sehr leicht zugänglichen Präparates zu prüfen beabsichtigt.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] 7, 469. (1886.)

[2]) B. Fischer, Die neueren Arzneimittel, 5. Aufl. 1893, S. 277.

V. Bemerkungen zu den vorstehenden Abhandlungen;

von

H. Erdmann.

Von allen Forschern, welche sich in neuerer Zeit mit dem Rhodinol beschäftigt haben, ist bemerkt worden, dass dieser Alkohol, $C_{10}H_{17}.OH$ von einem ihm sehr ähnlichen Alkohol, $C_{10}H_{19}.OH$, begleitet wird; Markownikoff[1]) hat es zuerst für das bulgarische Rosenöl erkannt, dass der in engen Grenzen siedende Hauptantheil dieses Oeles ein Gemisch zweier Verbindungen, $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$ ist und Tiemann und Schmidt haben vor Kurzem[2]) diesen Körper, $C_{10}H_{20}O$ als Citronellol erkannt und nachgewiesen, dass er ein ständiger Begleiter des Rhodinols ist, mag man dasselbe aus Rosenöl, aus Pelargoniumölen oder aus Andropogonölen u. a. m. darstellen.

Wir haben oben gezeigt, auf welchen Wegen ein reines citronellolfreies Rhodinol zu erhalten ist und welche Eigenschaften dasselbe besitzt. Wir stimmen den Herren Tiemann und Schmidt vollkommen bei bezüglich der Ansicht, dass der Geruch des natürlichen Rosenöls durch verschiedene Substanzen bedingt wird, betonen jedoch, dass unter diesen das Rhodinol $C_{10}H_{17}.OH$ sowohl der Menge seines Vorkommens als auch der edlen Qualität seines Geruchs nach eine hervorragende Stelle einnimmt. Speciell dem Citronellol, welches die Herren Tiemann und Schmidt, die es im Rosenöl entdeckt haben, auch als wesentlich für dessen Geruch hinstellen möchten, müssen wir die Qualität eines Parfüms absprechen. Mag man das Citronellol aus Citronéllaldehyd durch Reduction darstellen oder aus Handelsrhodinol auf dem Umwege durch das Urethan isoliren, in jedem Falle zeigt es nur einen schwachen, wässrigen Geruch und erweist sich dem Rhodinol, $C_{10}H_{17}.OH$ als Geruchsstoff ebenso weit unterlegen wie das Citronellal, $C_9H_{17}.CHO$ dem Citral, $C_9H_{15}.CHO$. Dass dem Citronellol in dem Rosenöl und in dem Handelsrhodinol in der That keine andere Bedeutung zukommt als eine conservirende, das sehr leicht veränderliche Rhodinol vor zu rascher Verharzung schützende, hat mittlerweile R. Pfister[3]) über-

---

[1]) Ber. 23, 3191. (1890.)   [2]) Das. 29, 921. (1896.)

[3]) Chemiker-Zeitung 21, 38. (1897.)

zeugend dargethan.[1]) Dem l-Citronellol, wie dies Tiemann und Schmidt wollen, den Beinamen Rhodinol zu geben, ist überflüssig und würde auch dann nicht zu rechtfertigen sein, wenn dieser Name nicht von Poleck und Eckart schon anderweitig vergeben wäre. Diese letztgenannten Forscher sind als die alleinigen und ersten Entdecker des in dem Rosenöl

---

[1]) Wenn das Citronellol auch als Parfumstoff selbst gar nicht in Betracht kommt, so ist seine Anwesenheit im Rosenöl und in den Geraniumölen doch nicht ohne Bedeutung für die Haltbarkeit dieser Geruchsstoffe. Verdünnt man reines Rhodinol mit 25 %—50 % Citronellol, so wird das Rhodinol durch diesen Zusatz eines indifferenten Stoffes sehr viel beständiger. Wir haben hier — worauf schon Pfister (Chemikerzeitung 21, 39) hinwies — ein ausgezeichnetes Beispiel für jenes Gesetz, welches Victor Meyer zu einer eleganten Methode der Dampfdichtebestimmung leicht zersetzlicher Körper benutzt hat.

Wenn sich Bertram und Gildemeister (dies. Journ. [2] 53, 225. 1896) noch immer zu Vertheidigern der gänzlich haltlosen Behauptungen von Hesse (das. S. 238) über „Réuniol" aufwerfen, so erklärt sich ihr Irrthum theilweise durch diese eigenthümlichen Eigenschaften einer solchen Mischung von Rhodinol mit Citronellol. Bertram und Gildemeister erklären die von mir und meinem Mitarbeiter in unserer vorläufigen Notiz in diesem Journ. [2] 53, 42. gegebenen Litteraturnachweise für unvollständig und unklar und glauben dadurch an Klarheit zu gewinnen, dass sie sehr häufig die Handelsberichte ihrer Firma als wissenschaftliche Quelle citiren. Ich kann daher nicht umhin, auch an dieser Stelle auf die Gefahr hinzuweisen, welche mit der Herausgabe solcher wissenschaftlicher Arbeiten durch chemische Fabriken verbunden ist. Ein derartiger Handelsbericht ist seiner Natur nach nichts anderes, als ein Commentar zur Preisliste der betreffenden Firma. Als vollgültige Quelle wissenschaftlicher Forschung kann nur ein Organ angesehen werden, welches sich nicht auf einen bestimmten Kundenkreis beschränkt, sondern jeden Gelehrten zugänglich ist. — Das einzige Experiment, welches Bertram und Gildemeister in der angezogenen, wesentlich polemischen Abhandlung beschreiben, ist die Gewinnung von Dipenten aus dem Handelsgeraniol. Was wollen die Herren Autoren damit beweisen? Für den Unbefangenen ist doch dieser Versuch nichts weiter, als eine Bestätigung der von mir stets vertretenen Anschauung, dass das „Geraniol", abgesehen von seinem Gehalt an chlorhaltigen Körpern, im Wesentlichen aus Rhodinol besteht. Dass dieses in Dipenten überführbar ist, hat ja Eckart (Archiv der Pharmacie 229, 382) schon einwandsfrei bewiesen. Wie aber Bertram und Gildemeister immer wieder mit der Behauptung kommen können, das Rhodinol aus echten Geraniumölen sei „keineswegs identisch" mit dem Rhodinol aus Rosenöl, ist mir ganz unverständlich. H. Erdmann.

wirksamen Alkohols $C_{10}H_{17}.OH$ zu betrachten, und es giebt daher gar keinen anderen Ausweg aus der in der Chemie des Rhodinols eingerissenen Sprachverwirrung, als dass man den von Poleck und Eckart gewählten, von Monnet[1]) sowie Pertsch[2]) sofort acceptirten Namen *Rhodinol* für den wirksamen Alkohol $C_{10}H_{17}.OH$ beibehält. Denn die sich mit Salzsäure grün färbende Substanz vom spec. Gew. 0,8851 bei 15°, welche Jacobsen[3]) durch Destillation eines (von einer Andropogonart stammenden?) Oeles unbekannter Herkunft erhielt und mit dem Namen Geraniol belegte, sowie das Gintl'sche[4]) Destillat aus „französischem Palmarosa-Oel", welche durch Wasserabspaltung das in keiner Weise charakterisirte „Geranien" lieferten, waren sicher Gemische. Noch unreiner waren offenbar die Fractionen vom spec. Gew. 0,8900 bei 15°, welche Semmler[5]) untersuchte. Mag auch das Rhodinol von Poleck und Eckart noch etwas Citronellol enthalten haben, so war es doch von den dem sogenannten „Geraniol" anhaftenden specifisch schweren und übelriechenden Beimengungen frei. Poleck[6]) erhielt daraus bereits durch Oxydation Citral und Eckart ist der Erste gewesen, der eine wohlcharakterisirte krystallisirte Verbindung aus dem Rhodinol gewann, nämlich das Dipententetrabromid[7]) vom Schmelzp. 125°, welches durch krystallographische Messung identificirt wurde.

Wir können daher Barbier und Bouveault[8]) nur beistimmen, wenn sie den Namen „Geraniol", der seiner Zeit nicht etwa einem aus Geraniumöl gewonnenen, sondern einem den zur Verfälschung des Geraniumöls dienenden ordinären Oelen entstammenden unreinen Präparate gegeben wurde, fernerhin als wissenschaftlichen Namen für unzulässig halten. Dazu kommt noch, dass unter dem Namen Geraniol, wie wir oben nachgewiesen haben, ein chlorhaltiges Produkt im Handel ist,

---

[1]) Monnet u. Barbier, Compt. rend. **117**, 1092. (1893.)

[2]) D.R.P. Nr. 80007 vom 15. Dec. 1893.

[3]) Ann. Chem. **157**, 232. (1871.)

[4]) Jahresber. f. Chemie für 1879, 941.

[5]) Ber. **23**, 1100. (1890.) [6]) Das. S. 3555.

[7]) Eckart, Archiv der Pharmacie **229**, 382. (1891.)

[8]) Barbier u. Bauveault, Compt. rend. **118**, 1157. (1894.) „... on ne peut donc plus laisser a l'alcool de l'essence d'Andropogon Schoenanthas (Graminees) le nom de geraniol, qui perpetuerait une erreur focheuse."

so dass der Gebrauch dieses Wortes für einen chemisch reinen Körper in der That zu ständigen Irrthümern führen müsste. Der von den genannten französischen Forschern vorgeschlagene Name Lemonol statt Geraniol wird aber dadurch überflüssig, dass wir die Identität des sogenannten „Geraniols“ mit dem Rhodinol von Eckart und Poleck, die man freilich nach dem Geruche kaum annehmen sollte, auf chemischem Wege durch Darstellung wohlcharakterisirter Derivate bewiesen haben.

Wenn wir somit die Fachgenossen, welche wissenschaftlich auf diesem Gebiete arbeiten, bitten, den in dem Rosenöl wirksamen Alkohol $C_{10}H_{17}.OH$, um dessen genauere Charakterisirung und Reindarstellung wir uns in den vorliegenden Abhandlungen bemüht haben, in Zukunft nach seinen Entdeckern Poleck und Eckart nur noch als Rhodinol zu bezeichnen, so glauben wir damit einfach eine Pflicht der Pietät zu erfüllen. Wir wollen ferner nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass der von den Rosen hergenommene Name Rhodinol für diesen Alkohol auch in sofern ein ungemein glücklicher und seinen Eigenschaften entsprechender ist, weil er an die charakteristische rosenrothe Farbe erinnert, die beim Zusammenbringen des Rhodinols mit verschiedenen Reagentien auftritt (s. oben) und zur Unterscheidung dieses Geruchstoffes von den ihn begleitenden und ihm in ihren sonstigen Reactionen nahestehenden Alkoholen dienen kann.

Die vorstehend mitgetheilten Untersuchungen bedurften, je nach dem Umfange, in dem die einzelnen Versuche ausgeführt wurden, und je nach dem Zwecke, welchem sie dienen sollten, einer verschiedenen Apparatur. Die Arbeiten sind daher zum Theil in dem Erdmann'schen Privatlaboratorium in Halle, zum Theil in dem chemischen Institut der Hallischen Universität, zum Theil in dem Fabriklaboratorium der Firma Huth und Richter in Wörmlitz bei Halle a. S. ausgeführt worden.

Halle a. S., im Juni 1897.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXVIII. Ueber die Diazotirung höher substituirter Aniline und über die ihnen entsprechenden Benzonitrile;

von

Ad. Claus und **R. Wallbaum.**[1])

Bei Gelegenheit einer Mittheilung über „Kyaphenin und einige substituirte Benzonitrile“ hatte ich vor einiger Zeit[2]) besonders auf die Beobachtung aufmerksam gemacht, dass bei manchen derartigen Benzonitrilen offenbar in Folge ihrer Substitutionsverhältnisse die Fähigkeit, direct zu Ammoniak und Säure verseift zu werden, wenn nicht ganz aufgehoben, so doch sicher in auffallendem Maasse vermindert erscheint, und dass in ganz analoger Weise auch die Diazotirbarkeit mancher höher substituirter Aniline offenbar von den Beziehungen der einzelnen Substituenten zum Amidorest, wie auch von der Natur derselben auf das Wesentlichste beeinflusst wird. — Die damals angekündigten, auf diese Beobachtungen bezüglichen Untersuchungen haben wir zunächst in der letzteren Richtung, d. h. in Betreff der Diazotirung einer Reihe höher substituirter Aniline, bis zu einem gewissen Abschluss durchgeführt und stellen die dabei erzielten Resultate im Folgenden kurz zusammen, ohne damit der Fortsetzung der noch nicht abgeschlossenen Studien betreffs der Verseifung gewisser substituirter Benzonitrile vorgreifen zu wollen.

Was das Verfahren, welches im Allgemeinen bei der Ausführung der Diazotirung eingehalten wurde, anbetrifft, so sei vorausgeschickt, dass zu der, schon früher als ausserordentlich förderlich befundenen und wiederholt von mir empfohlenen Anwendung von reinem Schwefelsäurehydrat als Reactionsflüssigkeit in solchen Fällen, in denen auch die concentrirteste Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure versagt, — als ein weiteres

[1]) Reinhold Wallbaum, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1897.

[2]) Claus, dies. Journ. [2] 51, 413.

sehr wirksames Hülfsmittel zur Beförderung, resp. unter Umständen sogar erst zur Ermöglichung des Diazotirungsvorganges der, längere Zeit ununterbrochen fortgesetzte Gebrauch eines kräftigen Rührapparates erkannt wurde. — Während wir daher wie früher, namentlich um Nebenreactionen und secundäre Umsetzungen mit möglichster Sicherheit auszuschliessen, alle Versuche immer nur in der Kälte, meistens bei -10^0 bis -15^0, ausgeführt haben, liesen wir unter Anwendung der verschiedenen und verschieden concentrirten Säuren als Reactionsflüssigkeiten, in den allerhartnäckigsten Fällen unter Anwendung von reinem Schwefelsäurehydrat als Lösungsmittel, die Mitwirkung einer kräftigen Rührvorrichtung zur Geltung kommen und vermochten in der That in einer ganzen Reihe von Versuchen auf Grund der lebhaften Thätigkeit des Rührwerkes zu Resultaten zu gelangen, wie sie ohne dieses Hülfsmittel unter sonst gleichen Umständen nicht zu erreichen sind.

Ganz vollständig ist die Diazotirung übrigens auch bei Anwendung von Schwefelsäurehydrat in den schwierigeren Fällen, so namentlich für die Tetrabromaniline, nicht leicht zu erhalten. Und in den weitaus meisten der im Folgenden beschriebenen Fälle reicht unter der energischen Mitwirkung einer, durch eine gewöhnliche Laboratoriumsturbine getriebenen Rührvorrichtung auch schon concentrirte Salzsäure (es ist nicht einmal immer die rauchende, 40procent. Säure erforderlich) vollkommen aus, um eine hochgradige Diazotirung, d. h. die Diazotirung von mehr als der Hälfte bis Zweidrittel der in Arbeit genommenen Base, zu vollziehen. — Wo aber die Anwendung von Salzsäure mit diesem Erfolg möglich ist, da bietet sie den entschiedenen Vortheil, dass sie die Entfernung solcher, bei der Umsetzung unverändert gebliebenen Amidoverbindung von dem gebildeten Diazochlorid leicht und einfach schon durch mässige Verdünnung der Reactionsflüssigkeit mit Wasser gestattet, insofern die höher substituirten Aniline, die hier in Betracht kommen, durchweg in verdünnter Salzsäure unlöslich sind und also die entsprechenden Diazochloride vollkommen rein in der nur bis zu einem gewissen Grad verdünnten Lösung erhalten werden, während zur vollständigen Abscheidung der unangegriffen gebliebenen Aniline aus der Schwefelsäurehydrat-Lösung schon viel weitergehende Verdünnung mit

Wasser nöthig ist, die, wenn nicht mit besonderer Vorsicht ausgeführt, auch sonst leicht Störungen für die Darstellung dieser im Allgemeinen recht wenig beständigen Diazoverbindungen mit sich bringen kann.

I. Diazotirung des unsymmetrischen Tetrabromanilins.

Zu den ersten Versuchen, die wir im Sinne der früheren Mittheilungen, (a. a. O. 413) wiederaufnahmen, wählten wir das einzige, schon seit längerer Zeit bekannte Tetrabromanilin, die unsymm. Verbindung:

```
        Br
        C
   HC       CBr
   BrC      CBr
        C
       NH2
```

Für die Darstellung dieser Verbindung nach der gewöhnlichen Methode durch Weiterbromiren des m-Bromanilins fanden wir es praktisch, die Reaction in Eisessiglösung (10 Theile auf 1 Theil Bromanilin) auszuführen. Giesst man nach dem Eintragen von 3 Mol. Brom (28 Grm. auf 10 Grm. Bromanilin), die gleichfalls in Eisessig gelöst sind, die klare Lösung in Wasser, so fällt das entstandene (2. 3. 4. 6)-Tetrabromanilin in guter Ausbeute aus und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln mit dem Schmelzp. 115° vollkommen rein erhalten.

Versuche, dieses Anilin unter Anwendung von verdünnten Säuren zu diazotiren, ergaben kein Resultat, liessen vielmehr das unveränderte Amin wieder erhalten. Erst als 40procent., rauchende Salzsäure zur Anwendung kam und in die auf −10° abgekühlte Abreibung des Tetrabromanilins in dem zehnfachen Gewicht dieser Säure feingepulvertes Natriumnitrit unter Umrühren mit einem Glasstab eingetragen wurde, da trat unverkennbar Diazotirung (nachweisbar durch R-Salzreaction) ein, allerdings immerhin nur in sehr unvollständiger Weise derart, dass der weitaus grösste Theil der aus dem Natriumnitrit in Freiheit gesetzten salpetrigen Säure gasförmig entwich.

Besser verläuft die Reaction unter Anwendung einer energischen Rührvorrichtung, mittelst deren man die ganze Masse längere Zeit ununterbrochen, unter Umständen 1—1$^1/_2$ Stunde lang in lebhafter Bewegung erhält. Es gelingt dann, auch mit Anwendung von weniger als der zehnfachen Gewichtsmenge Salzsäure und vor Allem sogar bei Zugabe des Nitrits in wässriger Lösung, — wenn die Letztere nur concentrirt genug ist, gehörig kühl gehalten und vor Allem recht langsam tropfenweise zugelassen wird, sodass fast gar keine salpetrige Säure gasförmig entweicht, — eine gute Diazotirung, d. h. eine mindestens über 60$^0/_0$ der theoretischen Berechnung betragende Ausbeute an Diazoprodukt zu erhalten. Trägt man dann, nachdem alles Nitrit verarbeitet ist, die Reactionsmasse in ca. das dreifache Volum Eiswasser ein, so scheidet sich alles unverändert gebliebene Tetrabromanilin vollständig aus und in der abfiltrirten klaren Flüssigkeit ist, allerdings in stark salzsaurer Lösung, nur das gebildete Diazochlorid enthalten. — Da, wie bereits schon oben bemerkt, diese Diazoderivate der höher substituirten Aniline sich im Allgemeinen recht schnell zu verändern scheinen, so empfiehlt es sich, für die beabsichtigten Umsetzungen die frisch bereiteten Lösungen möglichst unmittelbar und direct zu verwenden.

Ohne in dieser Hinsicht hier zunächst auf die Besprechung anderweitiger Reactionen, zu denen wir auch diese asymmetrische Tetrabromverbindung herangezogen haben, näher einzugehen, sei vor der Hand nur die eine Beobachtung hervorgehoben, dass sich — unter Einhaltung der angeführten Vorsichtsmassregeln — ganz besonders mit der in der üblichen Weise aus Kupfersulfat und Cyankalium hergestellten Kupfercyanür-Lösung die Umsetzung erwähnenswerth glatt und gut vollzieht, so dass die Menge des, beim Eingiessen der Diazochlorid- in die Kupfercyanür-Lösung sofort in feinen Krystallnädelchen ausfallenden, (2-3-4-6)-Tetrabrombenzonitrils einen directen Anhaltspunkt bietet zur Beurtheilung, wieviel Diazoverbindung überhaupt bei der Nitritreaction gebildet worden ist.

Das asymmetrische Tetrabrombenzonitril:

,

wurde theils durch Umkrystallisiren aus Alkohol direct so, wie es auf die beschriebene Weise erhalten wird, gereinigt, theils auch vor dem Umkrystallisiren erst mit Wasserdampf übergetrieben. Beide Präparate sind gleich rein, bilden feine, glänzende, farblose Nadeln und schmelzen übereinstimmend bei 123°. — Auffallend ist das Verhalten, welches die Verbindung bei der Sublimation zeigt, ein Verhalten, das wir erst später, nachdem die Versuche mit diesem Präparate eigentlich schon abgeschlossen waren, beobachteten. — Unterwirft man nämlich die reinen Nadeln der langsamen Sublimation, so erhält man nicht wieder nadelförmige Krystalle, sondern glänzende, schimmernde Blättchen und diese zeigen nicht mehr den Schmelzp. 123°, sondern schmelzen schon bei 102°. Werden diese Blättchen aus Alkohol umkrystallisirt, so ändern sie wieder ihren Schmelzpunkt in steigender Tendenz und nach mehrfachem Umkrystallisiren resultiren wieder die nadelförmigen Krystalle mit dem Schmelzp. 123°. Wie gesagt, haben wir diese interessante Erscheinung noch nicht eingehender untersuchen können, da sich jedoch, wie ich mich erinnere, auch schon früher bei anderen substituirten Benzonitrilen (indessen nicht gerade bei den isomeren, symm. und vic., Tetrabrombenzonitrilen) unter Umständen in ähnlicher Weise eigenthümliche Aenderungen im Schmelzpunkt bemerkbar gemacht haben, so beabsichtige ich, den darauf bezüglichen Untersuchungen schon eine etwas weitere Ausdehnung zu geben. Zunächst aber wird die Frage zu entscheiden sein, ob in unserem gegenwärtigen Fall des unsymmetrischen Tetrabrombenzonitrils auch der niedrig schmelzenden Modification noch die ganz ausserordentliche Beständigkeit Verseifungsmitteln gegenüber eigen geblieben ist, wie wir sie für das bei 123° schmelzende Präparat constatirt haben. — Es ist uns nämlich bisher auf keine Weise gelungen, eine Verseifung

dieses Nitrils zu (2-3-4-6)-Tetrabrombenzoësäure zu bewirken. — Vielmehr wurde bei den Versuchen, in denen Salzsäure von verschiedener, bis zu 40 % HCl steigender Concentration und ebenso Schwefelsäure, schliesslich von 75 % Hydrat-Gehalt, angewendet und das Erhitzen im geschlossenen Rohr für die einzelnen Versuchsflüssigkeiten bis auf 280° getrieben und jeweils 12 Stunden lang fortgesetzt war, — nur unverändertes Ausgangsmaterial wiedererhalten. Und andererseits führten auch die Verseifungsversuche mit Alkalien unter den verschiedensten Umständen nicht zu dem gewünschten Ziel. Zersetzung wurde überhaupt erst beobachtet, als concentrirte Kalilauge unter Druck bei hoher Temperatur zur Anwendung kam. Dann aber verlief die Reaction in ganz anderem Sinn, und nach 50stündigem Erhitzen des Nitrils mit concentrirter Kalilauge im eisernen Rohr auf 250° z. B. wurde ein braunes, in Kalilauge unlösliches, dickes Oel von basischem Charakter erhalten, das sich mit Salzsäure zu einem wasserlöslichen, festwerdenden Salze verbindet, aber noch nicht weiter untersucht ist.

Uebrigens sei im Anschluss an diese Erfahrungen mit dem unsymmetrischen Tetrabrombenzonitril hier gleich ein für allemal zusammengefasst hervorgehoben, dass sich alle die im Folgenden kurz beschriebenen, von uns dargestellten Tetrahalogen-Benzonitrile den angeführten Verseifungsmitteln gegenüber genau in der gleichen Weise unzugänglich zeigen, und dass es uns bis jetzt mit keinem derselben gelungen ist, es auf dem Wege der Hydrolyse in nachweisbare Mengen der entsprechenden Tetrahalogen-Benzoësäure überzuführen.

Natürlich sind die Untersuchungen über diesen interessanten Gegenstand damit nicht im entferntesten abgeschlossen, werden vielmehr nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

II. (2-3-4-5)-Tetrabromanilin:

```
         Br
         C
       /   \
   BrC       CBr
     |       |
    HC       CBr
       \   /
         C
         NH2
```

Zur Darstellung dieser bisher noch nicht bekannten vic. Tetrabrom-Verbindung haben wir eine Reihe von Versuchen

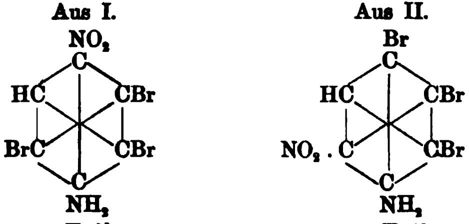
ohne den erwünschten Erfolg ausgeführt, von denen einzelne nachher noch näher Erwähnung finden werden, insofern es in ihnen sich auch um die Diazotirung gewisser Dibromnitroaniline handelt, welche mittelst der für gewöhnlich angewendeten Hülfsmittel bisher (abgesehen von der complexen Ersetzung des Amidorestes durch Wasserstoff) als der Diazotirung nicht zugänglich erschienen waren.

Zur Gewinnung des von uns in den folgenden Versuchen verwendeten vic. Tetrabromanilins haben wir schliesslich, und zwar endlich mit dem erhofften Resultate, zum Ausgangspunkt genommen die zuerst von Claus und Scheulen[1]) aus dem m-Bromanilin durch Nitriren seiner Acetverbindung dargestellten und definirten zwei isomeren Nitrobromaniline der folgenden Structurformeln:

I. NO_2 C, HC CBr, HC CH, C NH_2 — und — II. H C, HC CBr, NO_2 . C CH, C NH_2.

m-Brom-p-Nitranilin, (Schmelzp. 172°). — m-Brom-a-o-Nitranilin, (Schmelzp. 151°).

Beide nehmen, wenn sie in Eisessiglösung mit 2 Mol. Brom behandelt werden, je 2 Atome Brom für Wasserstoff — in I an die noch unsubstituirten beiden Orthostellen — in II an die noch nicht substituirte eine Orthostelle und an die Parastelle auf und bilden dabei die zwei isomeren Tribromnitroaniline der folgenden Constitutionen:



di-o-m-Tribrom-p-Nitranilin, (Schmelzp. 131°) — o-m-p-Tribrom-a.o-Nitranilin, (Schmelzp. 161°).

---

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 201 ff.

Wie man sieht, wird aus diesen beiden isomeren Tribromnitroanilinen, wenn es gelingt, in ihnen auf dem Wege der Diazotirung jedesmal die Amidogruppe durch Brom zu ersetzen, ein und dasselbe Produkt, nämlich das benachbarte Tetrabrom-Nitrobenzol entstehen müssen. Das ist nun nach den von uns ausgeführten Untersuchungen, die unten etwas ausführlicher besprochen werden sollen, in der That der Fall. Allerdings ohne Anwendung des Rührwerkes ist die Diazotirung der beiden Tribromnitraniline nicht zu erreichen, mit diesem Hülfsmittel aber gelingt sie sowohl in rauchender Salzsäure, wie in 42procentiger Bromwasserstoffsäure, und man erhält, wenn man die in der vorgeschriebenen Weise hergestellten Diazolösungen mit Kupferbromür umsetzt, nicht nur aus den beiden getrennten Tribromnitranilinen, sondern auch aus dem Gemisch, wie es beim Weiterbromiren der ungetrennten Nitroprodukte des m-Bromanilins resultirt, immer nur als einziges und einheitliches Produkt ein und dasselbe bei 107° schmelzende vicin. Tetrabromnitrobenzol: abgesehen von allen anderen ein weiterer directer Beweis für die Berechtigung und die Richtigkeit der oben gegebenen Ableitungen.

Aus diesem (2-3-4-5)-Tetrabromnitrobenzol lässt sich in der einfachsten Weise durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure das

vicin. Tetrabromanilin gewinnen, das sich ohne Bildung eines Zinndoppelsalzes ausscheidet und nach dem Reinigen beim Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 122° schmelzen, erhalten wird.

	Berechnet für $C_6HBr_4.NH_2$:	Gefunden:
Br	78,23	78,8 %.

Die speciellere Beschreibung dieses neuen Tetrabromanilins, sowie seiner wichtigsten Derivate bleibt für eine andere Gelegenheit vorbehalten. Hier sei nur hervorgehoben, dass die Diazotirung dieser benachbarten Verbindung im vierfachen Gewicht conc. Salzsäure, unter Anwendung von etwa der doppelten Menge des sich theoretisch berechnenden Natriumnitrits in concentrirter wässriger Lösung, wenn tüchtig gerührt wird, bei —10° keine Schwierigkeit bietet. — Indess scheinen auch die (2-3-4-5)-Tetrabrombenzoldiazo-Salze sich

keiner besonderen Beständigkeit zu erfreuen und nicht lange haltbar zu sein. Man thut daher gut, das auf die beschriebene Weise dargestellte Diazochlorid nach dem Eingiessen in Wasser, wodurch das nicht umgesetzte Tetrabromanilin zur Ausscheidung kommt, direct, möglichst rasch in die vorher hergestellte Umsetzungsflüssigkeit hineinzufiltriren. Wie weiter unten noch erwähnt wird, gelingt es jedoch selbst unter Anwendung aller dieser Vorsichtsmaassregeln nicht im entferntesten, den Umtausch der Diazogruppe z. B. gegen Brom auch nur einigermaassen glatt zu Stande zu bringen, und auch für diese vicin. Tetrabromverbindung ist es vornehmlich wieder die Umsetzung mit Kupfercyanür, welche ceteris paribus am besten und glattesten zu verlaufen scheint. —

Das sich ausscheidende

vicin. Tetrabrombenzonitril, $\overset{2.\,3.\,3.\,5.}{Br_4}.C_6H.\overset{1.}{CN}$,

das bei dieser Umsetzung in guter Ausbeute entsteht, wird nach dem in der üblichen Weise vorgenommenen Reinigen aus Alkohol umkrystallisirt, und bildet dann feine, farblose Nädelchen, die auch nach der Sublimation den Schmelzp. 124° zeigen.

Die Versuche über die Verseifbarkeit auch dieses Nitrils, die bis jetzt noch keine Spur der entsprechenden Tetrabrombenzoësäure zum Resultat gehabt haben, werden gleichfalls fortgesetzt.

III. Diazotirung des (2-3-6)-Tribrom-4-Nitroanilins,

NO_2
C
HC CBr
BrC CBr
C
NH_2

Wie bereits im vorhergehenden Kap. (S. 53) erwähnt wurde, wird diese Verbindung erhalten aus dem bei 172° schmelzenden p-Nitro-m-bromanilin durch Einwirkung von 2 Mol. Brom in Eisessiglösung. Zur Vollendung des Bromirungsprocesses wird die Reactionsmasse 10 Stunden lang auf 40° erwärmt erhalten und dann erst zur Abscheidung des entstandenen Produktes in Wasser eingegossen.

Das neue Tribromnitranilin wird auf diese Weise in guter Ausbeute gewonnen. Es besitzt nur noch in sehr geringem Grad die Eigenschaften einer Base und krystallisirt in Form feiner, gelber, zu Flocken vereinigter Nädelchen, welche bei 131° schmelzen.

Die Diazotirung dieses Nitrotribromanilins bietet, wie sich a priori voraussehen liess, bemerkenswerthe Schwierigkeit und führt überhaupt nur zu einem befriedigenden Resultat, wenn die Einwirkung der salpetrigen Säure durch die Mitwirkung eines kräftigen, mindestens 1—1½ Stunden lang ununterbrochen in energischer Thätigkeit erhaltenen Rührwerkes unterstützt wird. Dann gelingt es auch, die Umsetzung in etwa 42procentiger Bromwasserstoffsäure und bei —10° wenigstens für einen grossen Theil des in Reaction eingeführten Amins so zu erreichen, dass das Natriumnitrit (allerdings mit Verbrauch von etwa dem Dreifachen der berechneten Menge) in abgekühlter concentrirter, wässriger Lösung tropfenweise ganz langsam während der Rührarbeit eingetragen wird.

Auch in diesem Fall ist es von Wichtigkeit, dass das Reactionsprodukt möglichst schnell weiter verarbeitet wird. Man filtrirt daher von dem beim Eingiessen in kaltes Wasser ausfallenden Niederschlag (unverändertes Anilin) die klare Diazobromidlösung sofort ab und trägt sie direct in eine vorher frisch hergestellte Kupferbromür-Lösung ein. — Wird dann, sobald die Stickgas-Entwicklung nachzulassen beginnt, noch bis zum Sieden erhitzt, so erhält man beim Erkalten des ganzen Reactionsproduktes das rohe Tetrabromnitrobenzol in guter Ausbeute ausgeschieden. — Nachdem es in der gewöhnlichen Weise durch Auswaschen mit Ammoniak etc. gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt ist, bildet das

vicin. Tetrabromnitrobenzol, (2-3-4-5)-$Br_4.C_6H.NO_2$, feine, kleine, glitzernde Krystallnädelchen, fast farblos von kaum gelblichen Farbenton, deren Schmelzp. sich zu 107° bestimmt.

Weitere Angaben über dieses Bromnitrobenzol, sowie über das im Vorhergehenden angeführte Tribromnitranilin, auch in Betreff der Umsetzung der Tribromnitrobenzol-Diazosalze mit anderen Reagentien werden den Gegenstand einer besonderen Mittheilung bilden.

IV. Diazotirung des o-p-Dibrom-a.o-Nitroanilins,

```
            Br
            C
          /   \
       HC       CH
        |       |
 NO2 . C         CBr
          \   /
            C
           NH2
```

Das in den folgenden Versuchen verwendete Material von (2-4)-Dibrom-6-Nitranilin haben wir in der bekannten einfachsten Weise aus o-Nitroanilin durch Behandeln mit 2 Mol. Brom in Eisessiglösung dargestellt. Nach dem Reinigen wird das Präparat durch Krystallisiren aus Alkohol in orangegelben Nadeln erhalten, welche den von Körner zuerst angegebenen Schmelzp. 127° zeigen.

Nach den früheren Beobachtungen[1]) sollte sich dieses Dibromnitranilin auf dem gewöhnlichen Weg nicht diazotiren lassen, und nur die Einführung von Wasserstoff für die Amidogruppe durch Anwendung von Aethylnitrit in statu nascendi, also nur in complexer Reaction, zu erreichen sein.

Diese Angaben fanden wir bei Wiederholung der Versuche, soweit concentrirte Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure (40-procent., resp. 42procent.) in Betracht kommen, vollkommen bestätigt. Dagegen gelingt die Diazotirung in reinem Schwefelsäurehydrat, in welchem das Dibromnitranilin löslich ist, doch auch nach dem früheren Verfahren (d. h. ohne Rührwerk), wenn man dasselbe in folgender Weise zur Ausführung bringt.

25 Grm. Dibromnitranilin werden unter Kühlung in 75 Grm. Schwefelsäurehydrat gelöst und unter Einhaltung der Temperatur unter —5° die Lösung von 15 Grm. Natriumnitrit in 40 Grm. Schwefelsäurehydrat, die gleichfalls bei etwa —10° hergestellt ist, langsam tropfenweise unter gutem Umrühren mit einem nicht zu dünnen Glasstab eingetragen. Nach beendigter Umsetzung giesst man die ganze Reactionsmasse unter fortwährendem Umschütteln in eine vorher aus 60 Grm. Kupfersulfat in der gewöhnlichen Weise hergestellte, abge-

[1]) Claus u. Busch, dies. Journ. [2] 51, 310.

kühlte Kupferchlorürlösung nach und nach ein und erhitzt, wenn die Entwicklung von Stickgas aufhört, das Ganze langsam zum Sieden. Wird dann der ganze Kolbeninhalt mit Aetzkali neutral gemacht und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, so geht das entstandene (2-3-5)-Tribromnitrobenzol im Anfang reichlich mit dem Wasserdampf über und scheidet sich in der Vorlage nahezu rein in Form kaum gelblich gefärbter, fast farbloser Krystallflocken ab. Allmählich wird die Menge des übergetriebenen Präparates jedoch immer geringer und um die letzten Mengen desselben, ohne zu grossen Zeitaufwand, zu gewinnen, verfährt man am besten so, dass man die Destillation nun unterbricht, nach dem Erkalten des Destillirgefässes den in demselben ausgeschiedenen Rückstand abfiltrirt und ihn nach gutem Auswaschen mit verdünnten Säuren etc. mit heissem Alkohol auszieht. Die aus dieser alkoholischen Lösung durch Krystallisation, Fällen mit Wasser, resp. Eindampfen erhaltenen Produkte werden, um etwa vorhandenes unverändertes Ausgangsmaterial (Dibromnitranilin) zu entfernen, durch Behandeln mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure, Umkrystallisiren aus Eisessig, Alkohol, event. auch durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle gereinigt und liefern dann das nämliche, als reines o-m-m-Tribromnitrobenzol anzusprechende Präparat, wie es auch aus dem mit Wasserdampf übergetriebenen Material durch Umkrystallisiren erhalten wird: Feine, kaum gelblich gefärbt erscheinende Nädelchen, die bei 81° schmelzen.

Dieser Befund steht in einem auffallenden Widerspruch mit den früheren Angaben Körner's[1]) über ein von ihm aus demselben (2-4)-Dibrom-6-Nitranilin und auf demselben Weg durch Austausch des Amidorestes gegen Brom erhaltenes Tribromnitrobenzol, für das er natürlich die nämliche Ortsbeziehung: $Br_3 = 2.3.5$; $NO_2 = 1$, in Anspruch nimmt, aber den Schmelzpunkt zu 119° angegeben hat.

Da es immerhin denkbar erscheinen konnte, dass bei dem Arbeiten in Schwefelsäurehydrat-Lösung am Ende auf die eine oder andere Weise doch eine Stellungsverschiebung bewirkt werden möchte, (obgleich bis jetzt etwas derartiges beim Diazo-

[1]) Jahresber. 1875, S. 313. — Vergl. Beilstein, 3. Aufl., 2, S. 88.

tiren in Schwefelsäurehydrat noch nie hat constatirt werden können), so nahmen wir die Diazotirungsversuche des (4-6)-Dibrom-2-Nitranilins in conc. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure um so mehr wieder auf, als es sich ja andererseits darum handelte, experimentell festzustellen, ob sich auch in diesem Fall der Einfluss eines energischen Rührwerkes wieder mit so günstigem Erfolg zur Geltung bringen würde. — Das Letztere trifft nun in der That in evidentester Weise zu. Denn in den beiden Halogenwasserstoffsäuren gelingt es unter diesen Umständen, besonders bei genauer Einhaltung der oben im Einzelnen angegebenen Versuchsbedingungen, die Diazotirung für den grössten Theil des in die Reaction eingeführten 2-Nitro-4-6-Dibromanilins zu vollziehen. — Indessen auch aus der Umsetzung der auf diese Weise bereiteten Diazoverbindungen, also des Diazochlorids und des Diazobromids, mit Kupferbromür haben wir immer wieder nur dasselbe Produkt als Tribromnitrobenzol erhalten, das sich durch den Schmelzp. 81° charakterisirt und dessen Zusammensetzung Dr. Wallbaum durch folgende Brombestimmung bestätigt hat.

	Berechnet für $C_6H_2Br_3.NO_2$:	Gefunden:
Br	66,66	66,46 %.

Die frühere Angabe Körner's, dass der Schmelzpunkt dieses (2-3-5)-Tribromnitrobenzols 119° sei, muss demnach wohl auf einer Verwechslung, oder sonst auf einem Irrthum oder Versehen beruhen.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbade (10 Grm. Tribromnitrobenzol, 25 Grm. krystallisirtes Zinnchlorür und 50 Grm. conc. Salzsäure) wird der Nitrorest leicht und glatt zur Amidogruppe reducirt. Nach beendigter Reaction wird die Lösung alkalisch gemacht und das gebildete:

o-m-m-Tribromanilin: (2-3-5)-$Br_3C_6H_2.NH_2$,

mit Wasserdampf übergetrieben. Diese bisher noch nicht bekannte Verbindung krystallisirt aus Alkohol etc. in kleinen, farblosen, glänzenden Nädelchen, welche bei 91° schmelzen.

	Berechnet für $C_6H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br	72,72	72,48 %.

Wie schon Eingangs erwähnt ist, hatten wir gehofft, dass wenn es gelänge, dieses neue Tribromanilin, etwa in der Form seines Acetanilids, noch einmal einfach zu bromiren, das neueintretende (4.) Bromatom ausschliesslich die p-Stellung zur Amidogruppe am Benzolkern einnehmen und so also die Entstehung des benachbarten (2-3-4-5)-Tetrabromanilins veranlassen würde. Diese Erwartung hat sich jedoch nicht realisiren lassen, insofern stets, sobald einmal die Bromirung eingeleitet ist, ausschliesslich nur Dibromirung erfolgt. Und daran scheint sich auch nichts ändern zu lassen, mag man noch so sorgfältig und unter den verschiedensten Umständen 1 Mol. Brom auf 1 Mol. des Tribromanilins in Reaction bringen, immer setzen sich 2 Mol. Brom mit dem einmal in Angriff genommenen Molekül Anilin um, während die Hälfte des Tribromanilins unangegriffen bleibt. Wir haben daher diese Bromirungsversuche, da sie als Produkte immer nur Gemische von Pentabromanilin mit unverändertem Tribromanilin ergaben, aufgegeben und damit für diese Arbeit wenigstens die weitere Verfolgung der Untersuchung dieser neu dargestellten Anilinderivate etc. sistirt. Ich behalte mir jedoch die weiteren Mittheilungen über die letzteren für eine andere Publication vor.

V. Diazotirung des (2-6)-Dibrom-4-Nitranilins.

Man erhält diese Verbindung, deren Diazotirung wir, abgesehen davon, dass wir zeitweise gehofft hatten, auch sie event. für die Darstellung des vicin. Tetrabromanilins als Ausgangsmaterial verwenden zu können, hauptsächlich der Vollständigkeit wegen näher untersucht haben, — am bequemsten aus dem p-Nitroanilin durch Behandeln desselben mit 2 Mol. Brom in Eisessiglösung. — Die nach dem Ausfällen der Reactionsmasse mit Wasser durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltenen gelben Krystallnadeln der reinen Verbindung zeigen den angegebenen Schmelzp. 202°.

Auch für die Umsetzung dieses Dibromnitranilins mit salpetriger Säure spielt die fortwährende kräftige Durcharbeitung der stark abgekühlten Reactionsmasse während der sehr allmählichen Zugabe des Nitrits eine wesentliche Rolle. Und auch hier ist es mit der Anwendung des Rührapparates möglich

geworden, auch in concentrirter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure bei -10^{0} unter Zugabe des Natriumnitrits in wässriger Lösung eine befriedigende Diazotirung zu vollziehen. — Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die klare Diazobromidlösung von dem ausgeschiedenen Dibrom-p-nitranilin abfiltrirt und direct mit Kupferbromür zur Umsetzung gebracht. Das entstandene Tribromnitrobenzol liefert, durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigt, bei dem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol die charakteristischen grossen, rhombischen Säulen des (3-4-5)-Tribromnitrobenzoles, welche in Uebereinstimmung mit den Angaben Körner's bei 112^{0} schmelzen.

Nach dieser Methode kann man sich leicht die zu genaueren Studien nöthigen Mengen dieser Verbindung, wie auch des ihr zugehörigen, wie es scheint noch recht wenig gekannten (3-4-5)-Tribromanilins herstellen. — Indess nach den, wie oben beschrieben, an der isomeren (2-3-5)-Tribromverbindung gemachten Erfahrungen musste die einseitige Bromirung dieses Anilins zur Gewinnung des benachbarten Tetrabromanilins erst recht aussichtslos erscheinen. Wir haben daher die ursprünglich in dieser Hinsicht projektirten Untersuchungen vor der Hand nicht weiter verfolgt, dieselben sind aber neuerdings auch in anderer Richtung wieder aufgenommen.

VI. Diazotirung des symmetrischen Tetrabromanilins,

H
C
BrC CBr
BrC CBr .
C
NH_2

Ist es bekanntlich diese vor einiger Zeit[1]) neudargestellte Verbindung gewesen, welche durch die damals von uns gemachte Beobachtung, dass ihre Diazotirung mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln nicht zu erreichen ist, die Veranlassung zu den im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen gegeben hat; so musste der Gedanke nahe liegen, die bei den letzteren

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 412.

gesammelten Erfahrungen nun auch auf das symm. Tetrabromanilin zur Anwendung zu bringen. — Nachdem zunächst noch einmal in 3 Parallelversuchen mit 40procentiger Salzsäure, mit 42procentiger Bromwasserstoffsäure und mit Schwefelsäurehydrat die früheren Beobachtungen ihre wiederholte Bestätigung[1]) gefunden hatten, und auch ein weiterer Versuch, durch Einleiten von trocknem Salpetrigsäure-Gas in die ätherische Lösung des symm. Tetrabromanilins die Diazotirung zu bewirken, ebenfalls so gut wie resultatlos verlaufen war, wurden die ersten positiven Resultate erzielt, als etwa in folgender Weise verfahren wurde. 5 Grm. symm. Tetrabromanilin wurden mit 50 Grm. 40procent. Salzsäure in sehr energische Bewegung gesetzt und unter Einhaltung der Temperatur bei -10^0 bis -15^0 die Auflösung von 4 Grm. Natriumnitrit in wenig Wasser tropfenweise so langsam zugegeben, dass die Einwirkung unter unablässiger lebhafter Arbeit des Rührwerks mindestens $1-1^1/_2$ Stunden lang andauerte. — Nach dem Verdünnen der Reactionsmasse mit der dreifachen Menge Wasser und nach dem Abfiltriren der dadurch bewirkten Abscheidung ergab es sich, dass in der letzteren etwa die Hälfte des zur Reaction gebrachten Anilins unverändert (Schmelzp. 130^0) wieder erhalten ist, dass also, da das symm. Tetrabromanilin in so verdünnter Salzsäure unlöslich ist, die andere Hälfte umgesetzt und so in Lösung gegangen sein muss. Diese klare Lösung giebt nun freilich, mit der alkalischen Lösung des R-Salzes zusammengebracht, nur eine ausserordentlich schwache Farbenreaction, allein dass in ihr dennoch als wesentliches Umsetzungsprodukt

---

[1]) Da, wie weiter unten gezeigt ist, die Diazoderivate des symm. Tetrabromanilins mit β-naphtol-disulfonsaurem Natron kaum, resp. nur auffallend schwach reagiren, überhaupt zur Bildung von Azofarben nur ausserordentlich geringe Neigung zu haben scheinen, so kann das Ausbleiben einer deutlichen Farbenreaction oder das Eintreten einer nur ganz geringen Färbung beim Zusammenkommen mit alkalischer R-Salzlösung nicht direct als Beweis dafür dienen, dass in der Reactionsflüssigkeit die Bildung von Diazoderivaten nicht stattgefunden hat. Ein solcher directer Beweis für den negativen Ausfall des Diazotirungsversuches in den angeführten Fällen konnte dagegen immer positiv und mit aller Bestimmtheit dadurch geliefert werden, dass beim Verdünnen der Reactionsflüssigkeit mit Wasser nahezu quantitativ das unveränderte symm. Tetrabromanilin mit dem Schmelzp. 130^0 wieder ausgeschieden wurde.

der Amidoverbindung die Diazoverbindung vorhanden sein muss, das geht unzweifelhaft aus der weiteren Reaction dieser Lösung bei der Umkochung mit Kupfercyanürlösung hervor. Dabei wird nämlich unter lebhafter Stickgasentwicklung ein Produkt erhalten, das, roh zunächst bei 120°—122° schmelzend, nach der üblichen Reinigung farblose Kryställchen mit dem Schmelzp. 124° gewinnen lässt, welche die Zusammensetzung des Tetrabrombenzonitrils haben. Näheres über dieses Präparat weiter unten.

Aus einer anderen, auf dieselbe Weise dargestellten Diazosalzlösung in Salzsäure, die nach dem Verdünnen und dem Filtriren längere Zeit stehen geblieben war, und die deshalb zum Umkochen mit Wasser verwendet wurde, resultirte ein in weissen, krystallinischen Flocken ausfallendes Derivat, das sich durch seine Löslichkeit in Alkali etc. als Phenol charakterisirt, aber den auffallend hohen Schmelzp. 246° besitzt. — Zweifellos dasselbe Produkt mit immer demselben hohen Schmelzpunkt und immer den gleichen Eigenschaften erhielten wir auch bei allen Versuchen, in denen die Umkochung sei es der mit Bromwasserstoffsäure, sei es der mit Schwefelsäure hergestellten Diazosalzlösungen in den verdünnten sauren Flüssigkeiten erfolgte.

Bei den Versuchen endlich, in welchen der Austausch der Diazogruppe gegen Brom erfolgen sollte, erhielten wir gleichfalls, mochte nun die zur Verwendung gelangende Diazolösung mit Schwefelsäurehydrat, mit Salzsäure oder mit Bromwasserstoffsäure dargestellt sein, ein nicht weniger merkwürdiges und auffallendes Resultat. Anstatt des erwarteten, bei 260° schmelzenden Pentabrombenzols wurde nämlich stets ein die allgemeinen Eigenschaften eines höher substituirten Brombenzols besitzendes Produkt erhalten, das aber nach der summarischen Reinigung stets den Schmelzp. 146°—148° zeigte. — Durch fractionirtes Ausziehen mit heissem Alkohol und fractionirtes Auskrystallisirenlassen der getrennten Lösungen, endlich durch fractionirtes Sublimiren der schwerer löslichen, höher schmelzenden Partien gelingt es schliesslich neben immer noch niedriger schmelzenden (150°, 200°) Gemischen hauptsächlich zwei hochschmelzende, schwer flüchtige Fractionen zu isoliren, von denen die eine, bei 255° schmelzende offenbar wesentlich aus Penta-

brombenzol besteht, die andere mit dem Schmelzp. 310° ziemlich reines Perbrombenzol ist.

Dass übrigens der so ungleiche Verlauf der Reaction bei dem Austausch des Diazorestes gegen Cyan, oder gegen Hydroxyl, oder gegen Brom nicht etwa mit Verschiedenheiten in der Herstellung der einzelnen Diazosalzlösungen zusammenhängt, geht daraus hervor, dass in den verschiedenen Versuchen, in denen wir eine frisch hergestellte derartige Diazolösung in drei gleiche Theile theilten, und mit diesen drei Theilen neben einander, mit je einem eine der drei genannten Umsetzungen ausführten, immer das Resultat in den einzelnen Vorgängen das gleiche, wie oben angegeben, bleibt.

Endlich sei noch hervorgehoben, dass, wie wir nachträglich festgestellt haben, auch die beiden anderen Tetrabromaniline, sowohl das asymmetrische wie das benachbarte, sich bei dem Versuch, ihre Amidgruppe über die Diazoverbindung durch ein Bromatom zu ersetzen, genau ebenso wie die symmetrische Tetrabromverbindung verhalten und den Eintritt des fünften Bromatoms an den Benzolkern nicht in glatter Reaction gestatten: eins von den wenigen bis jetzt bekannten Beispielen für die Thatsache, dass man doch nicht immer bei der Substitution auf dem Wege der Diazotirung ohne Weiteres mit dem glatten und normalen Verlauf der Umsetzung rechnen darf.

Das symmetrische Tetrabrombenzonitril:

```
          H
          C
        /   \
    BrC       CBr
     |         |    ,
    BrC       CBr
        \   /
          C
          CN
```

ist nach Allem, wenn nicht das einzige, so eines der wenigen Derivate, die sich in einfacher, glatt verlaufender Umsetzung auch aus dem symm. Tetrabromanilin auf dem Wege der Diazotirung gewinnen lassen. — Es bildet farblose, glänzende Nädelchen, die bei 124° schmelzen und auch beim Sublimiren den Schmelzpunkt nicht merklich ändern. — Die Verbrennung ergab für den Kohlenstoff:

	Berechnet für $C_7HBr_4N_2$:	Gefunden:
C	20,05	19,85 %.

VII. Diazotirung der drei isomeren Tetrachloraniline.

Ein besonderes Interesse musste es bieten, zum Vergleich mit den bei den Tetrabromanilinen gemachten Erfahrungen auch die entsprechenden Chlorverbindungen zur Untersuchung zu bringen. Wir haben diese Aufgabe zunächst in einer vorläufigen, mehr kursorischen Weise zur Erledigung gebracht, und da in Folge dessen die analytischen Belege für alle die verschiedenen, für die Untersuchung gebrauchten Zwischenprodukte noch nicht vollständig vorliegen, so verzichten wir heute darauf, in die Einzelbeschreibung der Versuche einzugehen, beschränken uns vielmehr vor der Hand nur auf die kurze Zusammenfassung des Hauptergebnisses. — Danach ist zu constatiren, dass das Diazotiren der drei Tetrachloraniline im Allgemeinen bemerkenswerth viel leichter erfolgt, als das der analogen Bromverbindungen, und dass im Speciellen vor Allem das symmetrische Tetrachloranilin dasjenige ist, welches verhältnissmässig am leichtesten von den drei Isomeren der Diazotirung zugänglich ist, während das asymmetrische Tetrachloranilin (Schmelzp. 88°) dabei augenscheinlich am meisten Schwierigkeiten macht. — Im Uebrigen setzen sich auch diese Tetrachlorbenzoldiazosalze am sichersten mit Kupfercyanür um, und wir stellen betreffs der drei auf diese Weise dargestellten Nitrile, einstweilen noch mit Vorbehalt, die folgenden Angaben zusammen:

1. Symmetr. Tetrachlorbenzonitril: Feine Nadeln, Schmelzp. 72°.

2. Benachb. Tetrachlorbenzonitril: Farblose Nadeln, Schmelzp. 84°.

3. Asymm. Tetrachlorbenzonitril: Farblose Nadeln, Schmelzp. 81°.

Unter den mannigfaltigen, in der vorstehenden Mittheilung bereits mehr oder weniger kurz angedeuteten, auffallenden Beobachtungen, die noch eines eingehenderen Studiums bedürfen, sind es namentlich und vor Allem diejenigen über die Verseifung, resp. über die Verseifbarkeit der verschiedenen[1])

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit sei hier beiläufig kurz hervorgehoben, dass das (2-6)-Dinitroanilin nach den von uns ausgeführten Versuchen der

höher substituirten, speciell der vierfach halogenisirten etc. Benzonitrile, deren fortgesetzte Untersuchung wieder aufgenommen ist, und ausserdem dürfte noch die Frage ein besonderes Interesse beanspruchen, ob, resp. in wie fern auf die Fähigkeit der Diazoverbindungen, mit dem R-Salz und ähnlichen Verbindungen durch Kuppelung Azofarbstoffe zu bilden, durch bestimmte Substitutionen, wie es z. B. bei dem symm. Tetrabrombenzoldiazochlorid der Fall zu sein scheint, ein modificirender Einfluss ausgeübt wird.

Nachtrag.

Zur Theorie der Diazosulfit-Derivate;

von

Ad. Claus.

Im Anschluss an die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen hatte ich ursprünglich geplant, auch das Studium derjenigen Umsetzungen, welche die höher substituirten Benzoldiazochloride bei der Einwirkung von Kaliumsulfit in alkalischer Lösung ergeben, eingehender zu verfolgen, allerdings nicht etwa, weil ich mir von diesen Versuchen besonders wichtige

---

Diazotirung in 40procent. Salzsäure bei —10° keine Schwierigkeit entgegensetzt, und dass sich das aus dem Diazochlorid erhaltene (2-6)-Dinitrobenzonitril ebenso leicht zur entsprechenden Benzoësäure verseifen lässt.

5 Grm. Dinitranilin,

20 Grm. Salzsäure,

4 Grm. Natriumnitrit in wenig Wasser.

Die verdünnte Diazolösung wird von der geringen Menge des unveränderten Anilins abfiltrirt und, um die Cyangruppe zu substituiren, in eine aus 9 Grm. Kupfervitriol und 10 Grm. Cyankalium hergestellte Kupfercyanürlösung eingetragen.

Das entstandene Dinitrobenzonitril ist sehr leicht flüchtig, und deshalb ist die Destillation mit Wasserdampf das bequemste Mittel, um es rein zu erhalten.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Produkt bildet feine, grünlich perlmutterartig schillernde Nadeln, welche bei 58° schmelzen.

Die Ueberführung dieses Nitrils in die bekannte Dinitrobenzoësäure geschah durch Verseifen mit Kalilauge (1:1).

Die durch Salzsäure aus der Kalilauge abgeschiedene o-Dinitrobenzoësäure wurde mit Aether ausgeschüttelt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Sie schmilzt bei der angegebenen Temperatur von 220°. Cl.

Resultate und Erfolge für die theoretische Auffassung der dabei zu erwartenden Sulfit- und Sulfonsäure-Derivate versprach, sondern eigentlich mehr in dem allgemeinen Bestreben, diese Reactionen überhaupt um ihrer selbst willen möglichst vielseitig kennen zu lernen. Indessen das Interesse, die Sulfitreaction gerade auch an diesen, im Ganzen so schwer zugänglichen, höher substituirten Benzoldiazoderivaten eingehender zu studiren, musste sich bald erschöpfen, als bereits die ersten Versuche, die natürlich mit dem leichter erhältlichen Material zunächst ausgeführt wurden, erkennen liessen, dass die Schwierigkeiten, welche sich der Verfolgung der einzelnen Phasen der Umsetzung (so wie sie der früher gegebenen Interpretation[1]) entsprechen) entgegenstellen, jedenfalls mit der Zunahme der Substitutions-Complication nicht abnehmen, sondern in hohem Grade wachsen. Denn wenigstens, soweit wir die Versuche mit einzelnen der im ersten Theil dieser Mittheilungen angeführten Diazochloride angestellt haben, ist es uns bisher unter keinen Umständen und in keinem Falle gelungen, das erste Umsetzungsprodukt mit Kaliumsulfit zu isoliren, also dasjenige Produkt zu erhalten, welches noch die charakteristischen Reactionen einerseits eines Diazosalzes und andererseits eines Schwefligsäure-Salzes in sich vereinigt. — Es entstehen vielmehr, soweit nicht Verharzung oder tiefer gehende Zersetzung eintritt, immer gleich solche, in bald mehr, bald weniger deutlichen, gelbgefärbten Kryställchen erscheinende Produkte, welche in jeder Hinsicht das Verhalten der zuerst von Fischer beschriebenen Diazosulfonate repräsentiren, d. h. welche direct weder durch Kuppelung Azofarbstoffe zu bilden vermögen, noch auf Jodlösung entfärbend wirken, vor Allem aber nicht wieder direct unter Entwicklung von Schwefligsäure in die ursprünglichen Diazochloride etc. zurückverwandelt werden können.

Offenbar verlieren hiernach, wohl ganz plausibler Weise auf Grund der Anhäufung von elektronegativen Substituenten am Benzolkern, mit steigendem Halogengehalt, die Diazoverbindungen ihre schon an und für sich geringe Fähigkeit, bei der Umsetzung mit Kaliumsulfit noch existenzfähige, wirkliche Schwefligsäure-Salze entstehen zu lassen. Und da es, in der-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 240.

artigen Fällen wenigstens, nicht möglich ist, diese erste Phase der Reaction zu fixiren, so wird es sich nicht vermeiden lassen, die Annahme zu machen, dass unter diesen Umständen eben sofort, bei der ersten Einwirkung selbst, die Umlagerung zur Sulfonsäure-Bindung eintritt. — In welchem Sinne, resp. ob überhaupt dabei auch eine Aenderung in den Bindungsbeziehungen der Diazogruppe vorauszusetzen ist, — das ist eine Frage, über die sich streiten lässt. Und ganz gewiss kann die Ansicht, dass bei dieser Entstehung der Fischer'schen Diazosulfonate die Constitution der Diazogruppe gleichfalls eine wesentliche Veränderung erfährt, an und für sich nicht im geringsten auffallend oder gar unberechtigt erscheinen, da ja, wie gesagt, so ziemlich alle charakteristischen Eigenschaften der normalen Diazosalze in diesen Sulfonaten verschwunden sind.

In den Fällen, in denen es gelingt, beide Phasen der Sulfitreaction in Substanz zu fixiren, wird selbstverständlich von dieser Aenderung in den Structurverhältnissen des Diazocomplexes erst dort die Rede sein können, wo es sich um den Uebergang der primären labilen Verbindung (Diazokaliumsulfit) in die isomere beständige Verbindung (diazosulfonsaures Kalium) handelt, da erst mit diesem Vorgang die chemischen Eigenschaften der Verbindung andere werden, als diejenigen sind, welche dem Produkt eines einfachen doppelten Austausches zwischen Diazochlorid und Kaliumsulfit zukommen.

Inzwischen ist aus dem Würzburger Laboratorium eine Untersuchung über die Umsetzung[1]) von einfacher substituirten Benzoldiazosalzen mit Kaliumsulfit veröffentlicht worden, nach welcher die primären Produkte des doppelten Austausches aus den o- und p-ständig halogensubstituirten Benzoldiazosalzen und Kaliumsulfit, also die o- und p-ständig halogenisirten Benzoldiazokaliumsulfite von grösserer Beständigkeit, haltbarer sind, als die nicht halogenisirten, während andere Substituenten, wie Alkyle, Nitrogruppen etc. einen entsprechenden Einfluss nicht ausüben. — So interessant diese Beobachtungen sind, — in wiefern mit ihnen irgend etwas für die Hantzsch'sche Hypothese von der Stereoisomerie dieser isomeren Diazokaliumsulfit-Verbindungen gewonnen sein soll, das wird wohl nicht

[1]) Ber. 30, 71 ff.

nur mir unerfindlich sein. Denn Alles, was in der citirten Abhandlung S. 88 über die Parallele zwischen „stereoisomeren Oximen“ und „stereoisomeren Diazokörpern“ — wohl um den Eindruck zu machen, als ob die Hypothese der Stereoisomerie dabei wesentlich sei, — gesagt ist, das hat mindestens ebenso viel Sinn und ebenso viel Bedeutung, wenn man das überflüssige „stereo“ beides Mal weglässt.

Dass die primären labilen Umsetzungsprodukte, welche aus den Diazosalzen mit Kaliumsulfit entstehen, wahre Schwefligsäure-Salze und nicht Sulfonsäure-Salze sind, das beweisen ihre chemischen Reactionen, vor Allem ihre Zersetzung beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte, bei welcher unter Entwicklung von Schwefligsäure das Diazosulfat und Kaliumsulfat gebildet werden. — Wenn die neuerdings bei Manchem so beliebt gewordene Ausdrucksweise „von den drei Ionen“, in welche ein wahres Sulfit zerfallen müsse, für den Chemiker überhaupt einen Sinn haben soll, so kann das im vorliegenden Fall nur der sein, dass bei der chemischen Umsetzung mit Schwefelsäure direct die drei genannten Produkte entstehen. Und wenn dem gegenüber Hantzsch bei seinen kryoskopischen Dissociationsbestimmungen für die Diazokaliumsulfite zu anderen Resultaten geführt worden ist, — so scheint er nicht zu ahnen, auf welchem zweifelhaften Boden unbewiesener Hypothesen er sich bewegt, wenn er die einfache und klare chemische Reaction auf Grund solcher wenig beweisender Versuche in Zweifel zu ziehen versucht.

Diese immer wieder vorgebrachte Behauptung Hantzsch's, dass er die Sulfitformel für die labile Diazoverbindung widerlegt habe, ins richtige Licht zu setzen und sie auf ihren wahren Werth zurückzuführen, schien mir im Interesse der Wissenschaft durchaus geboten; im Uebrigen will ich Hantzsch gern das Vergnügen lassen, sich in Redewendungen — wie Ber. 30, 88 Anm. — zu ergehen, so viel und so oft ihm beliebt.

Freiburg i. B., Anfang Juli 1897.

Zur Kenntniss der N-Alkylhydroxylamine;

von

E. Beckmann.

(Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

Einleitung und Uebersicht.

Als ich vor mehreren Jahren[1]) beobachtet hatte, dass β-Benzylbenzaldoxim ein Molekül Phenylisocyanat addirt und damit ein Carbanilidoprodukt vom Schmelzp. 123° liefert, wurden von H. Goldschmidt[2]) die gleichen Versuche mit dem Ergebniss ausgeführt, dass neben dem genannten Körper noch ein zweiter vom Schmelzp. 167° entstand. Dieser wurde vorläufig als ein Benzylphenylharnstoff angesprochen. Später habe ich in Gemeinschaft mit E. Fellrath[3]) Versuche angestellt, ob thatsächlich Benzylphenylharnstoff bei dieser Reaction entsteht, fand aber, dass dies nicht der Fall sei. Herr Prof. Goldschmidt hat nach einer freundlichen privaten Mittheilung später den Körper selbst nicht wieder erhalten. Die inzwischen gesammelten Erfahrungen lassen es als fast unzweifelhaft erscheinen, dass die Substanz secundär durch Reaction von Phenylisocyanat auf β-Benzylhydroxylamin entstanden ist. Der von Fellrath und mir durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf β-Benzylhydroxylamin erhaltene Körper konnte durch öfteres Umkrystallisiren vielleicht in Folge partieller chemischer Veränderung bis auf den nicht einheitlichen Schmelzp. 167° gebracht werden und unter gewissen Umständen liefert Phenylisocyanat aus verschiedenen N-Alkylaldoximen ein identisches Carbanilidoprodukt. So ist der gleiche Körper erhalten worden aus N-Benzyl-Formaldoxim, N-Benzyl-Propionaldoxim, N-Benzyl-Anisaldoxim, besonders wenn dieselben aus Alkohol umkrystallisirt waren. Da es wünschenswerth erschien, die Constitution des Additionproduktes von N-Benzylhydroxylamin und Phenylisocyanat zu ermitteln, sind Versuche insbesondere

---

[1]) Ber. 23, 1683 u. 3335. (1890.)
[2]) Das. S. 2748.
[3]) Ann. Chem. 273, 28. (1891.)

darüber angestellt worden, ob dieses zunächst auf die Gruppe NH_2 oder auf die Gruppe OH einwirke. Die entsprechenden Benzoylderivate sind bereits von mir früher [1]) dargestellt worden und konnten mit Nutzen zum Vergleich herangezogen werden. Bei diesen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass das Phenylisocyanat zunächst Wasserstoff vom Stickstoff ablöst im Sinne der Gleichung:

$$CO = N - C_6H_5 + C_7H_7H . N(OH) =$$

$$C_7H_7N\begin{cases} CO . NHC_6H_5 \\ OH \end{cases}.$$

β-Benzyl-β-carbanilidohydroxylamin oder
N-Oxy-Benzyl-Phenyl-Harnstoff.

Dieser Nachweis ist im Nachfolgenden unter anderem dadurch geführt worden, dass die Benzylirung des vorstehenden Produktes einen Körper lieferte, welcher auch vom α-Benzylhydroxylamin aus durch folgeweise Behandlung mit Phenylisocyanat und Benzylchlorid erhalten werden kann. Besonderes Interesse bietet die aus dem zunächst erhaltenen Carbanilidoprodukt dargestellte Benzoylverbindung, welche eine Umlagerung in dem Sinne erfahren kann, dass Benzoyl und Carbanilidogruppe ihre Plätze wechseln und somit die Carbanilidogruppe aus der β-Stellung in die α-Stellung wandert.

Im Anschluss an die Versuche mit β-Benzylhydroxylamin sind auch solche mit β-Anisylhydroxylamin und β-Phenylhydroxylamin angestellt worden, welches letztere durch die Arbeiten von Bamberger [2]) und Wohl [3]) leicht zugänglich gemacht war. Der vorhin erwähnte Platzwechsel von Benzoyl- und Carbanilidogruppe liess sich auch bei dem entsprechenden Derivat des Phenylhydroxylamins herbeiführen.

Dem Phenylisocyanat analog lagern sich die Senföle zunächst an den Stickstoff der β-Alkylhydroxylamine. Im chemischen Verhalten der entstehenden Körper bedingt der Schwefelgehalt bemerkenswerthe Verschiedenheiten. Unter gewissen Umständen entstehen sehr leicht Sulfoharnstoffe, unter anderen die Harnstoffe selbst. Man könnte der Meinung sein,

---

[1]) Ber. 26, 2631. (1893.) [2]) Das. 27, 1347. [3]) Das. 1434. (1894.)

dass auch im letzteren Falle zunächst Sauerstoff abgegeben werde im Sinne folgender Gleichung:

$$\underset{\underset{\displaystyle S}{\|}}{C_6H_5NHC} - \underset{\underset{\displaystyle OH}{}}{N} - C_7H_7 = \underset{\underset{\displaystyle S}{\|}}{C_6H_5NHC} - NHC_7H_7 + O$$

und sodann der Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff erfolge

$$\underset{\underset{\displaystyle S}{\|}}{C_6H_5NHC} - \underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{N}C_7H_7 + H_2O = \underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C_6H_5NHC} - NHC_7H_7 + H_2S.$$

Da aber Harnstoff unter Bedingungen erhalten werden kann, unter denen Sulfoharnstoff sich nicht verändert, dürfte in solchen Fällen der Entzug des Schwefels demjenigen des Sauerstoffs vorauf gehen oder besser ganz von den nicht wirklich beobachteten Zwischenprodukten abgesehen werden.

Uebereinstimmend geben alle β-Alkylhydroxylaminderivate mit noch freier Hydroxylgruppe in alkoholischer Lösung intensive rothe, blaue oder grüne Färbungen mit Eisenchlorid, welche verschwinden, sobald ein Substituent in die Hydroxylgruppe eingeführt wird. Ein völlig analoges Verhalten habe ich bereits früher (a. a. O.) bei den Benzoyl- und Acetylderivaten des β-Benzoylhydroxylamins constatirt. Die freien β-Alkylhydroxylamine geben, wie ergänzend erwähnt werden mag, keine oder doch nur eine schwach braune Färbung mit Eisenchlorid. Eine freie Hydroxylgruppe bedingt auch wieder in Uebereinstimmung mit den Benzoyl- und Acetylderivaten Löslichkeit in wässriger Alkalilauge. Aus Phenylhydroxylamin sind inzwischen, wie ich durch freundliche private Mittheilung des Herrn Prof. E. Bamberger erfahren habe, das Phenylisocyanat- und das Phenylsenfölderivat bereits im Züricher Laboratorium dargestellt worden. Einige Differenzen in Schmelzpunkten sind im Nachstehenden bereits berichtigt.

Specieller Theil.

1. Einige N-Benzylaldoxime der Fettreihe.

(Gemeinschaftlich mit B. Goetze).

Um freies β-Benzylhydroxylamin zur Reaction zu bringen, wurde dessen Chlorhydrat in wenig Wasser gelöst und nach Zusatz von Calciumcarbonat die Basis mit Aether ausgeschüttelt.

a) N-Benzylformaldoxim,

$$H - \overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}} - N - C_7H_7.$$
(mit O-Brücke zwischen C und N)

Zur Darstellung der Formaldehydverbindung wird die ätherische Lösung mit Formaldehydlösung und wenig Alkohol versetzt. Das aus Alkohol umkrystallisirte Produkt besteht aus kleinen, harten Krystallen vom Schmelzp. 116°.

Die Substanz gab in Eisessig das normale Molekulargewicht für $C_8H_9N = 119$, in Benzol ein höheres, und soll noch näher untersucht werden.

b) N-Benzylpropionaldoxim,

$$\left(C_2H_5CH - NC_7H_7\right).$$
(mit O-Brücke zwischen C und N)

Der mit Propionaldehyd in der ätherischen Lösung des β-Benzylhydroxylamins erhaltene Körper stellt ein weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 106° dar. Derselbe löst sich schwerer in Aether, leicht in Alkohol. Die Elementaranalyse bestätigt die obige Formel.

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,62	73,73 %
H	7,97	8,04 „
N	8,59	8,70 „.

c) N-Benzyloenanthaldoxim.

$$\left(C_6H_{13} - \overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}} - N.C_7H_7\right).$$
(mit O-Brücke zwischen C und N)

Der in analoger Weise dargestellte Körper scheidet sich aus der ätherischen Lösung in fettigen, stark glänzenden

krystallinischen Blättchen ab, welche sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether lösen. Schmelzp. 85°.

Analyse:

	Berechnet:	Gefunden:
C	76,71	76,84 %
H	9,59	9,54 „
N	6,39	6,50 „.

2. Zersetzung von N-Alkylaldoximen bei Gegenwart von Phenylisocyanat.

Aus den genannten N-Benzylaldoximen wurde durch Zusatz von Phenylisocyanat kein einfaches Additionsprodukt erhalten. Es kam vielmehr zu einer Abspaltung von β-Benzylhydroxylamin und zur Bildung von dessen Carbanilidoprodukt, wenn innerhalb eines indifferenten Lösungsmittels molekulare Mengen zusammengebracht wurden. Auch aus β-Benzylbenzaldoxim und β-Benzylanisaldoxim (Schmelzp. 128°)[1]) konnte diese Substanz gewonnen werden bei Anwendung von Präparaten, welche zuvor aus Alkohol umkrystallisirt waren. Wahrscheinlich wird auch die Spaltung durch geringe Verunreinigungen des zur Lösung verwandten Aethers begünstigt. In allen Fällen zeigten die gewonnenen krystallinischen Produkte einen Schmelzpunkt von etwa 153°, der sich beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol bis über 160° erhöhte; die Identität mit dem nachfolgenden Phenylisocyanatprodukt ergab sich, ausser dem Verhalten gegen Eisenchlorid und Kalilauge, aus der Beibehaltung des Schmelzpunktes beim Mischen. Der von Goldschmidt bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf N-Benzylbenzaldoxim erhaltene Körper dürfte ebenfalls durch solche Behandlung entstanden sein.

3. β-Carbanilido-β-Benzylhydroxylamin.

(N-Oxy-Benzyl-Phenylharnstoff) ($C_6H_5NH.CO.N(OH).CH_2C_6H_5$)

und Derivate.

(Gemeinschaftlich mit F. Schönermark).

Zur Darstellung wurde festes β-Benzylhydroxylamin in der 10fachen Menge wasserfreien Benzols gelöst und mit der

[1]) Ber. 27, 1958. (1894.)

molekularen Menge Phenylisocyanat versetzt. Der alsbald abgeschiedene weisse Niederschlag (Schmelzp. 153°) wird durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt (Schmelzp. 163° unter Zersetzung). Für sich erhitzt entwickelt die Substanz Geruch nach Phenylisocyanat, Salzsäure lässt ihn in der Kälte unverändert. Erhitzen mit conc. Salzsäure spaltet daraus β-Benzylhydroxylamin ab. 10procent. Kalilauge löst den Körper leicht auf, durch Kohlensäure wird er auch nach dem Erwärmen unverändert wieder gefällt. Eisenchlorid fällt die alkoholische Lösung blau[1]).

Molekulargewicht in Phenol:

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,83 Grm.	0,234	262	242
1,54 „	0,454	251	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
C	69,4	69,0 %
H	5,78	5,80 „
N	11,57	11,90 „.

a) Alkylirung.

Methylverbindung: $C_6H_5NHCO.NC_7H_7.$ (mit $O.CH_3$ am N)

Dieselbe wird erhalten, indem man ein Gemisch des Carbanilidokörpers mit molekularen Mengen Methyljodid und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung sich selbst überlässt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper farblos vom Schmelzp. 87° erhalten. Derselbe ist unlöslich in Kalilauge.

Molekulargewicht in Benzol:

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,84 Grm.	0,161	260	256
1,10 „	0,210	251	—.

[1]) Durch Erhitzen mit überschüssigem Phenylisocyanat entsteht ein Körper, welcher durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Von seiner Reindarstellung ist abgesehen worden; augenscheinlich liegt die Dicarbanilidoverbindung vor.

Analyse:

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
N	10,93	10,95 %.

Aethylverbindung: $C_6H_5NH.CO.N(O.C_2H_5).C_7H_7$.

Dieselbe wird analog wie die Methylverbindung erhalten und bildet zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche aus Aether krystallisirt den Schmelzp. 70° zeigten; Umkrystallisiren aus Eisessig erhöhte den Schmelzp. auf 74°.

Molekulargewicht in Eisessig:

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
1,8 Grm.	0,11	283	270
1,39 „	0,197	275	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O_2$:	Gefunden:
N	10,37	10,71 %.

Benzylverbindung: $C_6H_5NHCON(O.C_7H_7).C_7H_7$.

Zur Darstellung des Benzyläthers wird der Carbanilidokörper in Methylalkohol gelöst und mit der molekularen Menge Natriummethylat und Benzylchlorid einen Tag sich selbst überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach Zusatz von Wasser mit Aether aufgenommen und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Schmelzp. 107°.

Analyse:

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden:
N	8,43	8,7 %.

b) Constitution der Aether und der Carbanilidoverbindung (β-Dibenzylverbindung).

Dass Phenylisocyanat an den Stickstoff getreten sein muss, erweist die Darstellbarkeit des letztgenannten Aethers aus α-Benzylhydroxylamin $H_2NO.C_7H_7$.

Wird freies α-Benzylhydroxylamin (aus Chlorhydrat und Natriumbicarbonat erhalten) in Benzollösung mit der molekularen Menge Phenylisocyanat versetzt, so scheidet sich ein



weisser, voluminöser Körper ab; derselbe schmilzt, wie der vorhin erwähnte Benzyläther bei 107°; gegen eine Identität sichert der um 20° niedriger liegende Schmelzpunkt des Gemisches. Durch Benzylirung in alkoholischer Lösung vermittelst Benzylchlorid unter Zusatz von Natriumalkoholat entsteht der obige Benzyläther.

Um sicher zu sein, dass keine Umlagerung stattgefunden habe, wurde noch aus β-Dibenzylhydroxylamin die isomere Verbindung dargestellt, welche den Phenylcyanatrest in der Hydroxylgruppe enthalten muss.

Zur Darstellung der β-Dibenzylverbindung wird β-Dibenzylhydroxylamin mit der molekularen Menge Phenylisocyanat in Benzollösung einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die Substanz ist der obigen α-β-Verbindung ähnlich, schmilzt aber nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 117°. Ein Gemisch beider Verbindungen schmolz bereits bei 95°, so dass eine Identität ausgeschlossen ist.

Analyse:

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden:
N	8,43	8,68 %.

c) Benzoylverbindungen.

α-Verbindung: $C_6H_5NH.CON.C_7H_7$.

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH.CON.C_7H_7. \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad O.CO.C_6H_5 \end{array}$$

Beim Schütteln der alkalischen Lösung des Carbanilidokörpers mit Benzoylchlorid fällt die α-Verbindung als weisser Niederschlag aus, der beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol Krystalle vom Schmelzp. 120° liefert. Natriumalkoholat spaltet die Benzoylgruppe schon in der Kälte wieder ab, nach Zusatz von Wasser und Einleiten von Kohlensäure wird der ursprüngliche Körper zurückerhalten. Gasförmige Salzsäure verändert die Substanz in ätherischer Lösung nicht. Molekulargewicht und Analyse liefern normale Werthe.

Molekulargewicht in Eisessig:

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,73 Grm.	0,135	352	346
1,57 „	0,170	350	—
2,27 „	0,280	342	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3N_2$:	Gefunden:
N	8,09	8,14 %.

β-Verbindung: $C_6H_5CO.\underset{|}{N}.C_7H_7.$
$O.CO.NH.C_6H_5$

Suspendirt man den Carbanilidokörper in Benzol und erhitzt mit der molekularen Menge Benzoylchlorid, so tritt alsbald völlige Lösung ein. Zwei- bis dreistündiges Kochen lieferte ein hellbraunes Oel, welches durch Behandeln mit Aether und Petroläther einen schönen weissen Körper lieferte, der bei 140° schmolz. Dass hier thatsächlich ein Produkt von der obigen Constitution entstanden war, ergiebt die folgende Synthese: Das von E. Beckmann aus Dibenzoyl-β-Benzylhydroxylamin[1]) durch Einwirkung von Natriumalkoholat erhaltene Produkt, welches zuverlässig ein β-Benzoyl-β-Benzylhydroxylamin darstellt, $C_6H_5CO.\underset{|}{N}.CH_2C_6H_5$ (OH), liefert die obige Substanz beim Erhitzen mit Phenylisocyanat in Benzollösung. Aus den beiden Präparaten, welche mit Eisenchlorid keine Färbung geben, wird durch Lösung in wässriger oder alkoholischer Kalilauge und Einleiten von Kohlensäure β-Benzoyl-β-Benzylhydroxylamin gewonnen, das in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid blutroth gefärbt wird. Die isomere α-Verbindung bildete bei gleicher Behandlung den Carbanilidokörper zurück.

Molekulargewicht in Eisessig:

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
1,22 Grm.	0,135	352	346
1,53 „	0,170	350	—
2,46 „	0,280	342	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3N_2$:	Gefunden:
N	8,09	8,15 %.

---

[1]) Ber. 26, 2631. (1893.)

d) Phenylsulfonverbindung: $C_6H_5NH.CO.N.C_7H_7$.
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | $
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O.SO_2C_6H_5$

Die Phenylsulfonverbindung wird abgeschieden, indem man die alkalische Lösung des Carbanilidokörpers mit Phenylsulfonchlorid schüttelt. Aus Methylalkohol umkrystallisirt, schmilzt die Substanz bei 120° unter Zersetzung. Aus Eisessig werden schöne glänzende Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt erhalten.

Molekulargewicht und Analyse geben gleiche Werthe.

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,83 Grm.	0,082	393	382
1,69 „	0,172	383	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4N_2S$:	Gefunden:
N	7,33	7,57 %.

4. β-Anisylhydroxylamin und dessen Derivate.
(Gemeinschaftlich mit H. König.)

β-Anisylhydroxylamin lässt sich aus dem schon früher erwähnten und später noch näher zu beschreibenden N-Anisylbenzaldoxim durch Spaltung mit heisser Salzsäure im Sinne der folgenden Gleichung als Chlorhydrat gewinnen:

$$\underbrace{C_6H_5CH - NCH_2C_6H_4OCH_3}_{O} + HCl + H_2O =$$

$$CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH(OH).HCl + C_6H_5CHO.$$

Nachdem aus der salzsauren Flüssigkeit der gebildete Aldehyd mit Wasserdämpfen abgetrieben ist, erhält man beim Eindampfen das Chlorhydrat in Form warzenähnlicher Krystalle, welche durch Lösen in wenig Alkohol und Ausfällen mit Aether in reine weisse Nädelchen übergeführt werden. Schmelzp. 167°. Das Präparat reagirt wie die β-Benzylverbindung, mit Fehling-scher Lösung schon in der Kälte.

Analyse:

	Berechnet für $C_8H_{12}O_2NCl$:	Gefunden:
Cl	18,70	19,00 %.

Die freie Basis erhält man aus dem Chlorhydrat, indem man die wässrige Lösung mit Natriumcarbonat versetzt und mit Aether ausschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten des

Aethers hinterbleiben weisse Krystallblättchen, die aus sehr wenig heissem Alkohol umkrystallisirt bei 76° schmelzen. Die Base ist ausser in Alkohol und Aether auch löslich in Benzol und Petroläther. In feuchtem Zustande zersetzt sie sich sehr leicht; gut getrocknet, ist sie längere Zeit haltbar. Schmelzp. 76°.

Analyse:

	Berechnet für $C_8H_{11}O_2N$:	Gefunden:
N	9,15	9,22 %.

Carbanilidoverbindung, N-Oxy-Anisylphenylharnstoff, $C_6H_5NH.CO.N(OH).CH_2C_6H_4OCH_3$.

Die Verbindung fällt sofort als weisser Niederschlag aus, wenn man eine Benzollösung von β-Anisylhydroxylamin mit der molekularen Menge Phenylisocyanat versetzt. Nach Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zeigt das Produkt den Schmelzp. 161°. In Alkohol und Benzol ist es schwerer, in Aether, Naphtalin und Phenol leichter löslich. Gleich dem analogen Benzylprodukt ist der Körper leicht löslich in Alkalilauge und giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine grüne, auf weiteren Zusatz blaue Färbung[1]), die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Molekulargewicht und Analyse stimmen auf obige Formel.

Molekulargewicht in Phenol:

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,18 Grm.	0,49	253	272
0,40 „	0,104	267	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{15}H_{16}O_3N_2$:	Gefunden:
N	10,30	10,60 %.

Methylverbindung, $C_6H_5NH.CO.N(OCH_3).CH_2C_6H_4OCH_3$.

Durch einstündiges Erhitzen der methylalkoholischen Lösung der Carbanilidoverbindung mit Natriummethylat und

[1]) Durch Erhitzen des Carbamidoproduktes mit überschüssigem Phenylisocyanat wird eine bei 156° schmelzende Substanz erhalten, welche die Eisenchloridfärbung nicht giebt und augenscheinlich die Dicarbanilidoverbindung darstellt.

Jodmethyl entstand ein Präparat vom Schmelzp. 103°. Nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 105°.

Molekulargewicht und Analyse stimmen auf obige Formel.

Molekulargewicht in Benzol. (Gefriermethode.)

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,64 Grm.	0,117	272	286
1,23 „	0,228	269	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_3N_2$:	Gefunden:
N	9,79	9,70 %.

Aethylverbindung: $C_6H_5NH.CON.CH_2C_6H_4OCH_3$.
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | OC_2H_5$

In analoger Weise wie die Methylverbindung dargestellt, schmilzt die Aethylverbindung bei 92°.

Molekulargewicht und Analyse stimmen auf die obige Formel.

Molekulargewicht in Benzol. (Gefriermethode.)

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,96 Grm.	0,165	290	300
1,62 „	0,278	300	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{17}H_{19}O_3N_2$:	Gefunden:
N	9,33	9,32 %.

Benzylverbindung: $C_6H_5NH.CO.N.CH_2C_6H_4OCH_3$.
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | O.C_7H_7$

In methylalkoholischer Lösung dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisirt, bildet die Benzylverbindung hellglänzende, kleine, weisse Krystalle vom Schmelzp. 85°.

Analyse:

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,73	7,83 %.

Die Constitution der obigen Aether ist in analoger Weise wie früher bei den Aethern des Carbanilido-Benzylhydroxylamins nachgewiesen worden. Aus einer Benzollösung von

α-Benzylhydroxylamin schied die molekulare Menge Phenylisocyanat das bei 107° schmelzende α-Benzyl-β-Carbanilidoprodukt ab, welches in alkoholischer Lösung mit der molekularen Menge Anisalkoholchlorid und Natriumalkoholat die obige β-Carbanilido-α-β-Benzylverbindung vom Schmelzp. 85° lieferte.

Benzoylverbindung, $C_6H_5NHCO.N.CH_2C_6H_4OCH_3$.
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | $
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O.COC_6H_5$

Aus der alkalischen Lösung des Carbanilidokörpers scheidet sich beim Schütteln mit Benzoylchlorid die Benzoylverbindung in Form eines weissen Niederschlags ab, der aus Aether und heissem Alkohol umkrystallisirt seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 134° liefert.

Molekulargewicht in Benzol.

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	berechnet:
1,36 Grm.	0,200	340	376
2,81 „	0,398	353	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3N_2$:	Gefunden:
N	7,44	7,57 %.

Eine Umlagerung der obigen Benzoylverbindung in eine solche mit der Carbanilidogruppe in der α-Stellung durch Einwirkung von Benzoylchlorid ist hier nicht gelungen. Die isomere Verbindung ist nur dargestellt worden in analoger Weise wie oben durch Darstellung des Dibenzoylproduktes, Entfernen der Benzoylgruppe aus der α-Stellung mit Natriumalkoholat und Ersatz desselben durch Phenylisocyanat.

Die Dibenzoylverbindung,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO.N.C_7H_6(OCH_3) \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad\;\; O.CO.C_6H_5 \end{array},$$

besitzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 64°.

Analyse:

	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_4N$:	Gefunden:
N	3,87	4,01 %.

Die α-Carbanilido-β-Benzoylverbindung bildete weisse Krystallblättchen vom Schmelzp. 92°.

(Schmelzpunkt des Isomeren 134°.)

Analyse:

	Berechnet $C_{22}H_{20}O_4N_2$:	Gefunden:
N	7,44	7,70 %.

5. Analoge Derivate des Phenylhydroxylamins.

(Gemeinschaftlich mit F. Schönermark).

Für die hier in Betracht kommenden Reactionen ist die Analogie eine fast vollständige.

Carbanilidoverbindung des β-Phenylhydroxylamins (N-Oxy-Diphenylharnstoff)

$$C_6H_5NH.CO.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}.C_6H_5 .$$

Darstellung: Zu einer Lösung von β-Phenylhydroxylamin in wasserfreiem Benzol wurde unter Abkühlung tropfenweise Phenylisocyanat in molekularer Menge zugefügt. Nach kurzer Zeit schied sich die Verbindung farblos aus.

Die Mutterlauge liefert noch einen weiteren Antheil beim Eindunsten. Aus Petroläther oder aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt, bildet der Körper Häufchen feiner, weisser Nadeln; Schmelzp. 125°.[1]) Wie die früheren analogen Verbindungen ist die Substanz in Alkali löslich und wird durch Kohlensäure daraus wieder unverändert abgeschieden. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung roth[2]).

Molekulargewicht in Eisessig:

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,31 Grm.	0,053	228	228
0,88 „	0,141	243	—
1,49 „	0,238	244	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
N	12,25	12,47 %.

---

[1]) Ursprünglich war der Schmelzp. 123° gefunden und in der betreffenden Dissertation 1895 in Folge eines Druckfehlers = 132° angegeben. Die Correctur wurde durch freundliche Privatmittheilung des Hrn. Prof. E. Bamberger veranlasst.

[2]) In Uebereinstimmung mit Bamberger u. Blaskopf (Dissertation 1896).

Methylverbindung: $C_6H_5NH.CO.N.C_6H_5$.
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | $
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O.CH_3$

Die Methylirung erfolgt beim 24stündigen Stehenlassen der methylalkoholischen Lösung des Carbanilidokörpers mit Jodmethyl und Natriummethylat in molekularer Menge. Das Produkt schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Petroläther bei 74°.

Molekulargewicht in Eisessig:

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,42 Grm.	0,072	228	242
1,02 „	0,182	219	—
1,70 „	0,300	221	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
N	11,57	11,90 %.

Benzoylverbindungen:

α-Verbindung, $C_6H_5NH.CO.N.C_6H_5$.
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | $
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O.COC_6H_5$

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid in molekularer Menge auf eine verdünnte Alkalilösung des Carbanilidokörpers scheidet sich bald die obige Verbindung mit der Benzoylgruppe in der *α*-Stellung ab. Aus Methylalkohol umkrystallisirt, ist dieselbe weiss, voluminös und schmilzt bei 100°. Die gleiche Substanz wird erhalten, wenn man den Carbanilidokörper mit Benzoësäureanhydrid in ätherischer Lösung einige Zeit stehen lässt. Nach Entfernung der Benzoësäure durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Natriumcarbonat hinterlässt dieselbe beim Eindunsten ein gelb gefärbtes Oel, aus dem durch Alkohol und Aether die Verbindung fest erhalten kann.

Beim Uebergiessen der Benzoylverbindung mit alkoholischem Natron trat sofort Verseifung ein unter Auftreten des Geruchs von Aethylbenzoat. Die regenerirte Carbanilidoverbindung konnte durch Ausfällen mit Kohlensäure unverändert zurückerhalten werden.

Molekulargewicht in Eisessig:

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,72 Grm.	0,08	350	332
0,56 „	0,177	338	—
2,28 „	0,251	354	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3N_2$:	Gefunden:
N	8,43	8,80 %.

β-Verbindung: $C_6H_5CO.N.C_6H_5$.
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O.CO.NH.C_6H_5$

Die molekulare Menge Benzoylchlorid wirkt auf die Carbanilidoverbindung in Benzollösung beim Erhitzen wieder in der Weise, dass die Carbanilidogruppe aus der β-Stellung in die α-Stellung gedrängt wird und die Benzoylgruppe deren frühere Stellung einnimmt.

Das durch dreistündiges Erhitzen erhaltene Produkt war zunächst dunkelbraun und schmierig und lieferte erst durch Behandeln mit wenig Alkohol und Aether einen festen Körper.

Behandeln mit Thierkohle in methylalkoholischer Lösung und langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung, der Petroläther bis zur beginnenden Abscheidung zugesetzt war, lieferte schliesslich farblose Krystalle vom Schmelzp. 127°.

Molekulargewicht in Benzol. (Gefriermethode.)

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,23 Grm.	0,032	359	332
0,53 „	0,075	353	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3N_2$:	Gefunden:
N	8,43	8,48 %.

Der eingetretene Platzwechsel der Carbanilidogruppe wird auch hier wieder dadurch bestätigt, dass aus β-Benzoyl-β-Phenylhydroxylamin (Phenylbenzhydroxamsäure) durch Einwirkung von Phenylisocyanat ein identischer Körper vom Schmelzp. 127° entstand.

α-Mono- und α-β-Dibenzoylphenylhydroxylamin oder Phenylmonobenzhydroxamsäure und Phenyldibenzhydroxamsäure,

$$\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle OH}{C_6H_5 . CO . N . C_6H_5} \quad \text{und} \quad \underset{\displaystyle |\atop \displaystyle O . COC_6H_5}{C_6H_5CO . N . C_6H_5} .$$

Das zur Synthese vorhin benutzte β-Benzoyl-β-Phenylhydroxylamin ist erhalten worden durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf eine ätherische Lösung von β-Phenylhydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur.

Aus Aether-Petroläther umkrystallisirt, schmilzt das Produkt bei 117°. Durch Umkrystallisiren ist später (in Uebereinstimmung mit Bamberger und Blaskopf)[1]) der Schmelzp. auf 120°—121° erhöht worden.

Molekulargewicht in Eisessig.

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,81 Grm.	0,136	231	213
1,54 „	0,268	223	—
1,94 „	0,354	214	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{11}O_2N$:	Gefunden:
N	6,57	7,20 %.

α-β-Dibenzoylphenylhydroxylamin entsteht bei obiger Behandlung des Carbanilidoproduktes mit Benzoësäureanhydrid. Sie bleibt in der ätherischen Lösung zurück, woraus sich die Monobenzhydroxamsäure abgeschieden hat, und kann daraus nach dem Ausschütteln der Benzoësäure mit Sodalösung durch Eindunsten gewonnen werden. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt sie bei 118°—119°.

Molekulargewicht in Eisessig:

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,68 Grm.	0,089	299	317
2,10 „	0,270	303	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3N$:	Gefunden:
N	4,41	4,68 %.

---

[1]) Dissertation, Zürich 1896.

6. Thiocarbanilidoverbindungen der β-Alkylhydroxylamine.

A) β-Thiocarbanilido-β-Benzylhydroxylamin.

(N-Oxy-Benzyl-Phenylthioharnstoff, $C_6H_5NH.\underset{\|}{\overset{}{C}}.\underset{|}{N}.C_7H_7$)
$\qquad\qquad S \quad OH$

Zur Darstellung wurde zu einer wässrigen Lösung von Benzylhydroxylaminchlorhydrat überschüssiges Natriumcarbonat und in einer Kältemischung allmählich die molekulare Menge Phenylsenföl gegeben. Alsbald schied sich eine rothbraun gefärbte, körnige Masse aus, die abgesaugt und mit etwas Alkohol und Aether gewaschen wurde. Auf porösem Thon hinterblieben fast farblose, glänzende Krystallblätter vom Schmelzp. 123°. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig schmolz der Körper bei 131°—132° unter Aufschäumen. Derselbe löst sich leicht in Benzol und Alkohol, schwerer in Eisessig und Aether, sehr wenig in Petroläther und Ligroïn.

In Uebereinstimmung mit obiger Formel wird die Substanz von Alkalilauge leicht aufgenommen und in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid vorübergehend grün, sodann blau gefärbt.

Molekulargewicht in gefrierendem Phenol:

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,44 Grm.	0,107	285	258
0,80 „	0,206	255	—
1,65 „	0,343	260	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2S$:	Gefunden:
C	65,11	65,00 %
H	5,42	5,38 „
N	10,85	11,09 „
S	12,40	12,23 „.

Giebt man zur Lösung von β-Benzoylhydroxylamin-Chlorhydrat (umgekehrt wie vorhin) zunächst das Phenylsenföl und darauf die Sodalösung, so entsteht als Fällung Benzylphenylthioharnstoff, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 153° ohne Aufschäumen schmilzt und mit dem aus Phenylsenföl und Benzylamin dargestellten Präparat $\left(CS\begin{matrix}\diagup NHC_7H_7\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}\right)$ in jeder Hinsicht identisch ist.

Derselbe ist von dem obigen N-Oxy-Produkt durch Mindergehalt eines Atoms Sauerstoff unterschieden.

Bei den Versuchen, auf den N-Oxy-Benzyl-Phenylthioharnstoff bei Gegenwart von Alkali Benzoyl-, bezw. Benzylchlorid einwirken zu lassen, wurde stets Benzylphenylharnstoff $\left(CO\begin{matrix} \diagup NHC_7H_7 \\ \diagdown NHC_6H_5 \end{matrix}\right)$ vom Schmelzp. 168° erhalten.

B) β-Thiocarbanilido-β-Phenylhydroxylamin.
(N-Oxy-Diphenylthioharnstoff, $C_6H_5NH.\underset{\underset{S}{\|}}{C}.\underset{\underset{OH}{|}}{N}.C_6H_5$).

β-Phenylhydroxylamin wurde, in Aether gelöst, mit der molekularen Menge Phenylsenföl versetzt. Die sofort ausfallenden blättrigen Krystalle schmolzen bei 111°; mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol erniedrigt den Schmelzpunkt um einige Grade in Folge der Neigung der Substanz zur Zersetzung.[1])

Im Verhalten gegen Lösungsmittel, Alkalilauge, Eisenchlorid zeigt der Körper fast völlige Uebereinstimmung mit der Benzylverbindung.

Molekulargewicht in erstarrendem Phenol:

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,57 Grm.	0,188	252	244
1,46 „	0,424	239	—
2,07 „	0,557	260	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}ON_2S$:	Gefunden:
C	63,93	63,97 %
H	4,91	4,80 „
N	11,40	11,22 „
S	13,11	12,91 „.

Wird der blättrig krystallisirende, bei 111° schmelzende Körper mit Alkohol eine Stunde lang gekocht, so krystallisiren beim Erkalten farblose, harte Prismen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Benzol bei 152° schmelzen, und mit Diphenylsulfoharnstoff, $CS\begin{matrix} \diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown NHC_6H_5 \end{matrix}$, identisch sind.

[1]) Bamberger u. Blaskopf geben den Schmelzp. zu 104° an.

Durch Erwärmen des N-Oxy-Produktes mit wässriger Alkalilauge entsteht eine Abscheidung von Diphenylharnstoff,

$$CO\begin{matrix} \diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown NHC_6H_5 \end{matrix}$$

, Schmelzp. 235°. Man wird geneigt sein anzunehmen, dass dabei intermediär Diphenylsulfoharnstoff entsteht.

Dem steht aber die Thatsache entgegen, dass fertiger Sulfoharnstoff unter den gleichen Bedingungen unverändert blieb.

Die Versuche der Benzoylirung und Benzylirung des N-Oxy-Harnstoffs führten ebenfalls zu Diphenylharnstoff.

C) Produkte aus Allyl-, bezw. Methylsenföl.

Analoge Verbindungen sind auch mit Allylsenföl und Methylsenföl erhalten worden. Dieselben theilen mit den früheren sowohl die Löslichkeit in Alkali als auch die Eisenchloridreaction.

1. Thiocarballylamido-β-Phenylhydroxylamin.

(N-Oxy-Allyl-Phenylthioharnstoff, $C_3H_5NH.\underset{\|}{\overset{}{C}}.\underset{|}{N}.C_6H_5$).
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad S \quad OH$

Aus ätherischer Lösung, wie das vorige Präparat, mit Petroläther gefällt, werden Nadeln erhalten, welche aus Benzol krystallisirt bei 98° ohne Aufschäumen schmelzen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung grün.

Molekulargewicht in gefrierendem Eisessig.

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,39 Grm.	0,075	203	208
0,54 „	0,104	202	—
1,05 „	0,200	205	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2OS$:	Gefunden:
C	57,63	57,82 %
H	5,76	5,83 „
N	13,45	13,52 „
S	15,38	15,19 „.

Ein Versuch der Benzoylirung ergab auch hier (ausser Schwefel) den Allylphenylharnstoff, Schmelzp. 115°.

2. Thiocarbmethylamido-β-Phenylhydroxylamin.
(N-Oxy-Methyl-Phenylthioharnstoff, $CH_3NH.\underset{\underset{S}{\|}}{C}.\underset{\underset{OH}{|}}{N}.C_6H_5$).

Die aus einer Lösung der Ingredienzien in Essigäther durch Petroläther gefällte Substanz schmilzt bei 146°.

Molekulargewicht in erstarrendem Phenol:

Substanz:	Erniedrigung:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet:
0,38 Grm.	0,152	175	168
0,60 „	0,289	145	—.

Analyse:

	Berechnet für $C_8H_{10}N_2OS$:	Gefunden:
C	57,14	57,19 %
H	5,95	5,82 „
N	16,66	16,70 „
S	19,04	18,85 „.

Das Verhalten dieses Körpers stimmt mit demjenigen des vorigen überein. Die Versuche der Benzoylirung lieferten hier Methylphenylharnstoff.

Auf die wesentlichen Ergebnisse der Abhandlung ist bereits in der Einleitung hingewiesen worden. Hier mag noch eine Uebersicht über die dargestellten Verbindungen Platz finden:

1. N-Benzylformaldoxim, Schmelzp. 116°, $HCH—NC_7N_7$. (CH und N über O verbunden)

2. N-Benzylpropionaldoxim, Schmelzp. 106°, $C_2H_5CH—NC_7H_7$. (CH und N über O verbunden)

3. N-Benzyloenanthaldoxim, Schmelzp. 85°, $C_6H_{13}CH—N_7H_7$. (CH und N über O verbunden)

---

4. β-Carbanilido-β-Benzylhydroxylamin, Schmelzp. 163°,
$C_6H_5NHCO.\underset{\underset{OH}{|}}{N}.C_7H_7$.

5. α-Methyl-β-Carbanilido-β-Benzylhydroxylamin, Schmelzp. 87°,
$C_6H_5NHCO.\underset{\underset{OCH_3}{|}}{N}.C_7H_7$.

6. α-Aethyl-β-Carbanilido-β-Benzylhydroxylamin, Schmelzp. 74°,
$C_6H_5NHCO.\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{N}.C_7H_7$.

7. α-Benzyl-β-Carbanilido-β-Benzylhydroxylamin, Schmelzp. 107°,

$$\begin{array}{l} C_6H_5NHCO\,.\,N\,.\,C_7H_7 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\ OC_7H_7 \end{array}.$$

8. α-Carbanilido-β-Dibenzylhydroxylamin, Schmelzp. 117°,

$$\begin{array}{l} C_7H_7\,.\,N\,.\,C_7H_7 \\ \qquad\ | \\ \qquad O\,.\,CONHC_6H_5 \end{array}.$$

9. α-Benzoyl-β-Carbanilido-β-Benzylhydroxylamin, Schmelzp. 120°,

$$\begin{array}{l} C_6H_5NHCO\,.\,N\,.\,C_7H_7 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\ O\,.\,COC_6H_5 \end{array}.$$

10. α-Carbanilido-β-Benzoyl-β-Benzylhydroxylamin, Schmelzp. 140°,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO\,.\,N\,.\,C_7H_7 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\quad O\,.\,CONHC_6H_5 \end{array}.$$

11. α-Phenylsulfon-β-Carbanilido-β-Benzylhydroxylamin, Smp. 120°,

$$\begin{array}{l} C_6H_5NHCO\,.\,N\,.\,C_7H_7 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\ O\,.\,SO_2C_6H_5 \end{array}.$$

---

12. β-Anisylhydroxylamin, Schmelzp. 76°, $\begin{array}{l} H\,.\,N\,.\,C_7H_6\,.\,OCH_3. \\ \quad\ | \\ \quad OH \end{array}$

(Chlorhydrat, Schmelzp. 167°).

13.—18. Derivate, entsprechend 4 (Schmelzp. 161°); 5 (Schmelzp. 103°); 6 (Schmelzp. 92°); 7 (Schmelzp. 85°); 9 (Schmelzp. 134°); 10 (Schmelzp. 92°).

19. α-β-Dibenzoyl-β-Anisylhydroxylamin, Schmelzp. 64°,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO\,.\,N\,.\,C_7H_6\,.\,OCH_3 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\quad OCOC_6H_5 \end{array}.$$

---

20. β-Carbanilido-β-Phenylhydroxylamin, Schmelzp. 125°,

$$\begin{array}{l} C_6H_5NHCO\,.\,N\,.\,C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\ OH \end{array}.$$

20—22. Derivate, entsprechend 5 (Schmelzp. 74°); 9 (Schmelzp. 100°); 10 (Schmelzp. 127°).

23. α-Benzoyl-β-Phenylhydroxylamin, Schmelzp. 120°—121°,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO\,.\,N\,.\,C_6H_5 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\quad OH \end{array}.$$

24. α-β-Benzoyl-β-Phenylhydroxylamin, Schmelzp. 118°—119°,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO\,.\,N\,.\,C_6H_5 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\quad OCOC_6H_5 \end{array}.$$

---

26. β-Thiocarbanilido-β-Benzylhydroxylamin, Schmelzp. 131°—132°,

$$C_6H_5NHCS.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}.C_7H_7.$$

(Beziehung zu Benzylphenylsulfoharnstoff und Benzylphenylharnstoff.)

27. β-Thiocarbanilido-β-Phenylhydroxylamin, Schmelzp. 111°,

$$C_6H_5NHCS.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}.C_6H_5.$$

28—29. Analoge Thiocarballylamidoverbindung, Schmelzp. 98° und Thiocarbmethylamidoverbindung, Schmelzp. 146°.

Bei der Bearbeitung des Gegenstandes bin ich ausser von den genannten Herren Mitarbeitern auch von den Herren Assistenten Dr. H. Beckleben und Dr. H. Hartmann in dankenswerther Weise unterstützt worden.

Erlangen, Juni 1897.

Ueber die Bildung von Ketopentamethylen aus Vinyltrimethylenbromid;

von

G. Gustavson und Frl. H. Bulatoff.

Wie bereits kurz mitgetheilt wurde[1]), bilden sich bei dem Erhitzen von Vinyltrimethylenbromid mit Bleioxyd und Wasser, nach Eltekoff, ein Aldehyd, welcher die Säure $C_5H_8O_2$ lieferte, und ein Keton, dessen Natur noch nicht ermittelt wurde. Als wir jetzt diese Reaction in grösserem Maasstab ausführten, ergab sich, dass das Keton nichts anderes als Ketopentamethylen ist. Die Reaction verläuft hauptsächlich nach dieser Richtung. Andere Produkte bilden sich in sehr untergeordneter Menge und über sie, auch über die Constitution der Säure, $C_5H_8O_2$, wird man später berichten. Was das Hauptprodukt der Reaction, d. h. Ketopentamethylen betrifft, so isolirt man dasselbe durch fractionirte Destillation des flüchtigen Oels, welches sich bei dem Erhitzen von Vinyltrimethylenbromid mit 10—15 Theilen Wasser und Bleioxyd in Röhren, während 6 Stunden bei 135°—140°, bildet. Die Analyse der

---

[1]) Dies. Journ. [2] 54, 97.

in reichlicher Menge erhaltenen Fraction 128°—130° ergab folgende Resultate:

	Berechnet für C_5H_8O:	Gefunden:
C	71,42	71,02 %
H	9,52	9,58 „ .

Die Oxydation des Ketons vermittelst Salpetersäure lieferte grosse Quantitäten von Glutarsäure neben viel geringeren Mengen Bernsteinsäure. Auch die Oxydation vermittelst 1 procent. Lösung von Permanganat lieferte eine reichliche Menge von Glutarsäure, welche nach einmaliger Krystallisation aus Benzol den richtigen Schmelzp. 97,5° zeigte. Die Analyse des Zinksalzes ergab 33,5 % Zn; glutarsaures Zink enthält 33,33 % Zn. Das Oxim des Ketons krystallisirte aus Petroleumäther in sehr langen Nadeln und hat den richtigen Schmelzpunkt des Oxims von Ketopentamethylen, d. h. 56,5° gezeigt.

Nachschrift. Man kann kaum bezweifeln, dass bei obiger Reaction zuerst ein Aldehyd, C_5H_8O, entsteht, welcher weiter zu Ketopentamethylen sich isomerisirt. Die Art aber, in welcher diese Isomerisation erfolgt, unterliegt noch der Untersuchung. Ich muss bemerken, dass ich unter den Produkten der Reaction bis jetzt weder Acetyltrimethylen noch Acetopropylalkohol finden konnte; nach Eltekoff's Regeln aber muss aus dem Bromid $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH \, . \, CHBr \, . \, CH_2Br$ Acetyltrimethylen entstehen. Freilich kann man sich die Sache so vorstellen, dass die Reaction ausschliesslich nach einer Richtung verläuft, indem sich der Aldehyd nach seiner Entstehung sofort zu Ketopentamethylen isomerisirt. Aber die Abwesenheit des Acetyltrimethylens, resp. Acetopropylalkohols kann auch auf eine andere Constitution des Kohlenwasserstoffs hindeuten. Schon vor einiger Zeit war ich von befreundeter Seite darauf hingewiesen worden, dass die von mir veröffentlichten Daten über den Kohlenwasserstoff, welchen ich als Vinyltrimethylen betrachte, auch ziemlich gut für das isomere Methylentetramethylen, $\begin{matrix} CH_2 \, . \, CH_2 \\ | \quad\;\; | \\ CH_2 \, . \, C : CH_2 \end{matrix}$, passen. Nun bei Annahme solcher Constitution für den Kohlenwasserstoff muss man erwarten, dass aus dem Bromid desselben nach Eltekoff's Methode nur der Aldehyd $\begin{matrix} CH_2 \, . \, CH_2 \\ | \quad\;\; | \\ CH_2 \, . \, CH \, . \, CHO \end{matrix}$ sich bilden wird. Dieser Aldehyd ist bekannt und es wird interessant sein, zu versuchen, ihn in Ketopentamethylen zu verwandeln. Aber auch im Falle, dass diese Umwandlung gelingt, wird

diese Thatsache nicht gegen die Möglichkeit der Isomerisation des Aldehyds $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH.CH_2.CHO$, zu Ketopentamethylen sprechen. Die Frage erscheint also als ziemlich complicirt. Jedenfalls gehört mein Kohlenwasserstoff nicht zu den Pentamethylenverbindungen und die Bildung von Ketopentamethylen aus demselben zeigt, dass nicht nur die mehr als 5 Glieder enthaltenden Ringe bei geeigneten Bedingungen in letztere sich verwandeln, sondern dass auch die weniger als 5 Glieder enthaltenden Ringe mit gewissen Seitenketten ebenso in letztere übergehen können. Bemerkenswerth erscheint hier die Leichtigkeit, mit welcher die Bildung von Ketopentamethylen statthat. Im einzelnen wirft diese Bildung ein Licht auf die Ursachen der Entstehung von Glutarsäure bei der Oxydation des Glycols aus Vinyltrimethylen. Man kann jetzt kaum bezweifeln, dass bei der Oxydation des Glycols auch ein ähnlicher Process sich vollzieht, d. h. aus drei- oder viergliedrigem Ring bildet sich ein fünfgliedriger. Anders ist die reichliche Bildung von Glutarsäure bei obiger Oxydation schwer zu erklären. Folgender Versuch zeigt, dass diese Erweiterung des Ringes eben bei der Oxydation des Glycols und nicht des Kohlenwasserstoffs sich vollzieht. Ich habe das Glycol, welches aus Vinyltrimethylen erhalten wurde in Bromid übergeführt und das Brom aus letzterem vermittelst Zinkstaub und wässrigem Alkohol entzogen. Es entstand hierbei der frühere Kohlenwasserstoff, d. h. Vinyltrimethylen. Folglich oxydirt sich der Kohlenwasserstoff zu Glycol ganz normal und nur bei weiterer Oxydation, wenn auch ein Aldehyd sich bilden kann, geschieht die Erweiterung des Ringes.

Laboratorium der Frauenhochschule in St. Petersburg.

Beitrag zur Constitution von Pentaerythrit;

von

G. Gustavson und Frl. O. Popper.

Da man bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf das Tetrabromhydrin des Pentaerythrits nicht den nach der Theorie zu erwartenden Kohlenwasserstoff bekommt, sondern einen anderen, so halten wir nicht für überflüssig, die Constitution des Pentaerythrits einer Prüfung zu unterwerfen. Der Ausgangspunkt unserer Voraussetzungen war folgender. Wenn bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf das Tetrabromhydrin des Pentaerythrits sich ausschliesslich der

Aethyläther des Pentaerythrits $C(CH_2OC_2H_5)_4$ bildet, so wird das ein Argument für die angenommene Constitution des Pentaerythrits sein. Wenn aber diese Einwirkung die partielle Ausscheidung von Bromwasserstoff aus Tetrabromhydrin unter Bildung von ungesättigten Verbindungen mit sich führen wird, so muss das gegen die angenommene Formel von Pentaerythrit sprechen. Zur Prüfung dieser Auseinandersetzungen wurden 180 Grm. Tetrabromhydrin des Pentaerythrits mit einem Ueberschuss von alkoholischer Kalilösung (1 Thl. Kali, 2 Thle. Alkohol) in Röhren 12 Stunden lang auf 125° erhitzt. Nach dem Abscheiden des gebildeten Oels vermittelst Wassers ergab sich, dass das Oel noch stark bromhaltig war, und wir waren genöthigt, das Erhitzen des Oeles mit erneuerten Mengen von alkoholischer Kalilösung noch fünf Mal zu wiederholen, bis das Oel sich als nicht bromhaltig erwies.

Das Oel siedete bei der ersten Destillation von 210°—230° und enthielt keine ungesättigten Verbindungen.

Die Hauptportion siedete bei 220°—225° und gab bei der Analyse 62,84 % C und 10,62 % H. Die letzten Portionen, welche bei 225°—230° siedeten, gaben 63,17 % C und 11,65 % H. Die Theorie fordert für $C(CH_2OC_2H_5)_4$ 62,9 % C und 11,29 % H.

Der Aethyläther des Pentaerythrits, $C(CH_2OC_2H_5)_4$, erscheint als ein etwas dickflüssiges Oel von eigenthümlichem Geruch. Siedep. 220°—225°. Der Aether erstarrt nicht beim Abkühlen bis $-18°$. Er ist unlöslich in Wasser. Sein spec. Gew. wurde gefunden 0,9229 bei zu $\frac{0°}{4°}$, 0,9082 bei $\frac{16°}{4°}$ und 0,9017 bei $\frac{21°}{4°}$. Die Untersuchung ergab für das Na-Licht folgende Resultate:

Bei 21°: 50°, 52′, d. h. $n = 1,416468$ . . . . . $\mathfrak{M} = 69,09$
Berechnet nach J. Traube[1]) für $C(CH_2OC_2H_5)_4$ $\mathfrak{M} = 69,18$
—0,09.

Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff zerlegt sich der Aether leicht unter Bildung von Aethyljodid und Pentaerythrit.

Das bei der Destillation übergegangene Aethyljodid gab 81,28 % J, statt 81,41 %.

Die Resultate dieser Untersuchung bestätigen also die von Tollens und Wigand für den Pentaerythrit angenommene Constitution.

Laboratorium der Frauenhochschule in St. Petersburg.

[1]) C = 2,88, H = 0,905, O′ = 1,60. Ber. **30**, 39.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XVIII. Beiträge zur Kenntniss des p-Amidobenzaldehyds;

von

R. Walther und O. Kausch.

Unter den aromatischen Amidoverbindungen bieten die Amidobenzaldehyde in theoretischer Hinsicht wegen ihrer beiden reactionsfähigen Gruppen: $-NH_2$ und $-COH$ grosses Interesse. Der praktischen Ausnützung dieser Körpereigenthümlichkeit stand der Umstand sehr hindernd im Wege, dass die Amidobenzaldehyde wegen der Schwierigkeit und Umständlichkeit ihrer Darstellung kostbare Ausgangsmaterialien bildeten. Immerhin wurden mit ihnen synthetische Reactionen ausgeführt[1]), namentlich auf dem Gebiet der Chinolinsynthesen.

Merkwürdiger Weise sind mit diesen Amidobenzaldehyden auf einem sehr nahe liegenden Gebiet, dem der Diazoverbindungen, noch wenige Arbeiten ausgeführt worden; so constatirte Friedländer[2]), dass bei der Einwirkung salpetriger Säure auf o-Amidobenzaldehyd nicht eine beständige Diazoverbindung resultirt, sondern dass bei ihrer Reaction unter Entwicklung von Stickstoff die entsprechende Oxyverbindung erzeugt wurde; ganz analog verhielt sich bei der Diazotirung m-Amidobenzaldehyd. Ueber die Diazotirung des p-Amidobenzaldehyds liegen in der Litteratur noch keine Angaben vor. Es kann dieser Umstand nicht auffallend sein, da die Gewinnung des p-Nitrobenzaldehyds, gegenüber seinen Isomeren, die schwierigste war und die Nitrobenzaldehyde zur Darstellung der Amidobenzaldehyde benutzt werden.

Gegenwärtig ist nun der p-Amidobenzaldehyd ein leicht zu erlangendes Ausgangsmaterial, dessen Gewinnung zu gleicher Zeit einen sehr interessanten Process darstellt, sodass

[1]) Litteratur: Friedländer, Ber. 16, 1833. Eliasberg, das. 25, 1752. Friedländer, das. 15, 2573. Gabriel-Herzberg, das. 16, 2000. Friedländer-Göhring, das. 17, 458. Tiemann u. Ludwig, das. 15, 2044. Fischer, das. S. 100.

[2]) Ber. 15, 2573.

ein näheres Studium des Verhaltens dieses Körpers gegen salpetrige Säure und verschiedene andere Reagentien sich leicht ermöglichen liess. Die Aussicht auf interessante Produkte und Zwischenkörper lag hierbei im Bereich der Wahrscheinlichkeit, da nicht nur diese reactionsfähige Amidogruppe, sondern die nicht minder active Aldehydgruppe in einem Complex vereinigt vorliegen; freilich ergab die thatsächliche Bearbeitung gerade nach interessanten Seiten hin dadurch Schwierigkeiten, dass die Unlöslichkeit der erhaltenen Produkte eine genaue Verfolgung des Studiums mehrfach hinderte. Es wurde in nachfolgenden Versuchen nur p-Amidobenzaldehyd angewendet, doch wäre es von Interesse, die beiden anderen isomeren Verbindungen in gleicher Weise einem näheren Studium zu unterziehen.

Theoretischer Theil.

Vor allem bot der p-Amidobenzaldehyd in seiner Amidogruppe den Angriffspunkt für verschiedene Reactionen. Die so fruchtbare Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Amine musste auch bei diesem Körper die Entstehung von interessanten Diazoverbindungen erwarten lassen, obgleich die schon constatirte Unbeständigkeit der entsprechenden o- und m-Verbindungen auch bei dem p-Derivat im Bereich der Möglichkeit lag; aber die Thatsache zeigte, dass sich eine in Lösung befindliche Diazoverbindung erzeugen lässt, welche für sich bekannten Reactionen unterworfen werden kann, und auch zu Combinationen und Verkuppelungen im reichsten Maasse verwendbar ist.

Die Ausführung der Versuche zeigte, dass p-Amidobenzaldehyd mit Säuren bei der zur Diazotirung nöthigen Temperatur nicht in Lösung zu halten ist. Die Diazotirung gelingt aber, wenn in die saure Suspension des p-Amidobenzaldehyds entweder gasförmige salpetrige Säure eingeleitet oder durch $NaNO_2$ entwickelt wird:

$$C_6H_4\begin{cases}COH\\NH_2\end{cases} + HNO_2 + HCl = 2H_2O + C_6H_4\begin{cases}COH\\N=N.Cl\end{cases}.$$

Der Ueberschuss der salpetrigen Säure, der naturgemäss bei der Combination der Diazoverbindung mit Aminen und Phenolen

durchaus vermieden werden muss, wurde in der Form beseitigt, dass eine conc. wässrige Harnstofflösung vor der Kuppelung zugesetzt worden ist. So erhielt man ein gegen HNO_2 neutrales Diazosalz. Dieses ist leicht löslich und zersetzt sich beim Kochen mit H_2O unter Bildung der entsprechenden Oxyverbindung; es verkuppelt sich, wie die Versuche zeigten, unter den bekannten normalen Bedingungen mit Amidobenzaldehyden, Anilin, Toluidin, Phenolen, Oxyaldehyden u. s. w. unter Erzeugung der Diazoamidoverbindungen und Oxyazoverbindungen. Alle entstehenden Verbindungen sind gefärbte Körper, die Diazoamidoverbindungen gelb, die Oxyazoverbindungen roth.

Die so entstehenden Verkuppelungsprodukte sind wegen des Besitzes einer freien —COH-Gruppe mit der an diese gebundenen Reactionsfähigkeit noch weiterhin zu synthetischen Versuchen benutzbar.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Diaminsalzlösungen auf die Diazosalze des p-Amidobenzaldehyds konnte kaum eine normale Verkuppelung erwartet werden, immerhin konnte die Reactionsfähigkeit der Aldehydgruppe zur Geltung kommen oder sich unter Umständen die combinirte Wirkung der Diazo- und der Carbonylgruppe bemerkbar machen. In Wirklichkeit entstanden wohl Combinationsprodukte sehr leicht, aber diese zeigten so grosse Empfindlichkeit, dass nach ihrer Entstehung sofortige Zersetzung eintrat, und die so erhaltenen secundären Körper boten Schwierigkeiten in der Reingewinnung und gaben daher Analysenresultate, die keinen Einblick in die Constitution der erhaltenen Körper gestatteten.

Die Amidogruppe bot auch noch in folgender Richtung Gelegenheit zum Studium der entsprechenden Harnstoffabkömmlinge: es wurde versucht CS_2 einwirken zu lassen, um dann aus diesem Sulfocarbanilidkörper durch geeignete Behandlung einen Senfölabkömmling zu erlangen, der zu gleicher Zeit eine freie Aldehydgruppe besitzen musste. Ein solcher Körper würde wegen seiner grossen Reactionsfähigkeit Veranlassung zu vielen synthetischen Umsetzungsversuchen gegeben haben.

Der Versuch schlug leider fehl, da wohl mit CS_2 ein

Thioharnstoffderivat entstand, dieses aber total unlöslich war und auch der Zersetzung mit conc. HCl beharrlich Widerstand leistete.

Man wird wohl kaum fehl gehen, diese Unlöslichkeit und diejenige ähnlicher Verbindungen auf die schwer lösliche Modification des p-Amidobenzaldehyds zurückzuführen. Dieser ist nämlich in einer leicht löslichen und schwer löslichen Modification — und zwar stets als letztere im Handelsprodukt — vorhanden, da die erstgenannte bald nach ihrer Entstehung in die schwer lösliche übergeht.

Kann man nun die Diazoverbindungen des p-Amidobenzaldehyds, sowie sein Aldoxim und die Hydrazone wegen ihrer physikalischen Eigenschaften als Derivate der leicht löslichen Modification betrachten, so sind jedenfalls die Thioharnstoffderivate als aus der schwer löslichen entstanden zu betrachten — eine Annahme, welche die schwere Löslichkeit dieser Verbindung erklären lässt.

Die Aldehydgruppe des p-Amidobenzaldehyds zeigt auch in dieser Verbindung ihre bekannte Reactionsfähigkeit; Verbindungen mit Phenylhydrazin und Hydoxylamin sind leicht zu erhalten, unter Modification der Darstellung, wie im experimentellen Theil angegeben ist.

Durch diese individuell angepassten Darstellungsmethoden resultiren Hydrazone und Aldoxime in guter Ausbeute. Diese Körper sind leicht löslich, daher wohl Abkömmlinge des normalen, wasserlöslichen p-Amidobenzaldehyds.

In ähnlicher Weise können Anilin und Toluidin mit p-Amidobenzaldehyd in Reaction gebracht werden; bei dem Versuch, Diamine, z. B. freies Hydrazin so mit p-Amidobenzaldehyd zu condensiren, dass von ersterem eine Amidgruppe unbesetzt sein müsste, wurde nicht das erhoffte Resultat erhalten, sondern es condensirten sich beide Amidogruppen mit je einem Aldehyd:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH = N - N = CH \\ NH_2 \qquad\qquad NH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4\,;$$

auch der Umweg, ein Amidoazobenzolderivat des p-Amidobenzaldehyds zu erzeugen und dieses durch Reduction in ein Monoamidobenzylidenphenylendiamin von der Formel:

$$C_6H_4\begin{cases} CH = N - C_6H_4 - NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$$

zu verwandeln, verlief insofern negativ, als sich interessanter Weise 2 Mol. Amidoazobenzol mit der Aldehydgruppe condensirten und bei der Reduction totale Spaltung eintrat:

$$C_6H_4\begin{cases} CH\begin{cases} NH - C_6H_4 - N = N - C_6H_4 \\ NH - C_6H_4 - N = N - C_6H_4 \end{cases} \\ NH_2 \end{cases}$$

Beim Erhalten der erwarteten freien Amidogruppen wäre die Versuchsrichtung gegeben gewesen, z. B. durch geeignete Mittel eine Verknüpfung derselben im Gesammtcomplex zu erreichen.

Im ähnlichen Sinne wurde der Versuch angestellt, aus dem Oxim und Hydrazon des Amidobenzaldehyds durch Einwirkung von CS_2 oder von Acetessigester Ringschlüsse zu erreichen; mit CS_2 entstand eine normale Verbindung, mit Acetessigester gelang der Ringschluss bei dem Phenylhydrazon.

Mit diesen Aldehydderivaten wurde dann fernerhin die Einwirkung von Senfölen auf dieselben studirt und hierbei sowohl mit Phenyl- als auch mit Allylsenföl leicht die erwarteten Thioharnstoffe erhalten.

Der Phenylsenfölkörper wurde mit HCl behandelt, um eine Abspaltung von Amin und die Bildung von Senföl zu erzielen. Die Senfölbildung würde allerdings doppelsinnig verlaufen sein unter complexer Zersetzung; nachweisbar war nur freies Anilin und kein Phenylsenföl, zurückblieb ein gelbliches unlösliches Produkt.

Dasselbe Produkt, vorausgesetzt, dass keine tiefere Spaltung eingetreten war, müsste erhalten werden aus Phenylsenföl und p-Amidobenzaldehyd, aber beide reagiren nicht auf einander, welcher Umstand freilich selbstverständlich ist, wenn die unlösliche Modification des Ausgangsmaterials eine Anhydroform vorstellt.

Im Widerspruch hiermit steht freilich der Eintritt der Reaction mit CS_2 und p-Amidobenzaldehyd, welche zu einem unlöslichen Produkte führte.

Vom Phenylhydrazon des p-Amidobenzaldehyds lässt sich nach Belieben eine Mono- oder Diacetylverbindung erzeugen; die erstere entsteht glatt beim Schmelzen des Hydrazons mit

Acetamid, eine Methode der Acetylirung, die wegen der Einfachheit der Ausführung und der Isolirung des Derivats als empfehlenswerth erscheint, das Diacetylderivat ist erhältlich beim Erhitzen des Hydrazons mit Essigsäureanhydrid.

Experimenteller Theil.

Der p-Amidobenzaldehyd, welcher neben seiner technischen Gewinnung dargestellt wird sowohl durch Reduction des p-Nitrobenzaldehyds, als auch durch Behandeln des p-Amidobenzaldoxims mit Säuren, ist eine wenig stabile Verbindung, da er sich leicht in eine andere Modification umlagert.

Nach Gabriel-Herzberg krystallisirt der durch Behandeln des p-Amidobenzaldoxims mit Säuren erhaltene p-Amidobenzaldehyd aus Wasser in gelben Blättchen mit dem Schmelzp. 71°. Diese lösliche Modification geht nach kurzer Zeit über in die unlösliche. Letztere ist fast in allen Solventien in der Kälte unlöslich, in den meisten auch in der Wärme sehr schwer löslich. Heisser Eisessig nimmt den Aldehyd unter Salzbildung auf, kochende, verdünnte Mineralsäuren lösen gleichfalls, aber nur in geringerem Maasse, da deren Salze ebenfalls durch geringe Löslichkeit ausgezeichnet sind.

Obige Eigenschaften lassen die Annahme, dass diese unlösliche Modification ein Condensationsprodukt zweier Moleküle p-Amidobenzaldehyd, entstanden durch Austritt von $2H_2O$ sei, erklärlich erscheinen.

$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COH\\NH_2\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=N\\N=CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 2H_2O.$$

Bei der beobachteten Theilnahme des so gebildeten Produktes an den verschiedenen Reactionen ist eine Spaltung, unter Wasseraufnahme, in die ursprünglichen zwei Aldehydmoleküle, anzunehmen.

Ferner kann auch die Möglichkeit vorliegen, dass diese unlösliche Modification ein Polymeres des p-Amidobenzaldehyds vorstellt.

p-Amidobenzylidenphenylhydrazon,

$$C_6H_4\langle{}^{CH = N - NH . C_6H_5 \ (1)}_{NH_2 \ (4)}$$

20 Grm. (1 Mol.) p-Amidobenzaldehyd werden fein pulverisirt und sodann auf dem Wasserbade mit ca. 50 Grm. Eisessig und 150 Grm. Alkohol zur Lösung gebracht. Hierauf setzt man portionsweise 1 Mol. Phenylhydrazin, im Ueberschuss, ca. 26 Grm., unter öfterem Umschütteln zu, erhitzt eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler und filtrirt sodann die heisse Lösung durch einen Heisswassertrichter.

Beim Erkalten der Lösung scheiden sich gelbe, glänzende Blättchen, das gebildete p-Amidobenzylidenphenylhydrazon ab. Dieselben werden durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Thierkohle gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzp. 175°. Unlöslich in H_2O und Ligroïn, löslich in Mineralsäuren, Eisessig, Alkohol und Benzol.

Analyse:

0,0801 Grm. Subst. gaben 0,2180 Grm. CO_2 u. 0,0453 Grm. H_2O.
0,1200 Grm. Subst. gaben bei 12° u. 758 Mm. 20,5 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:	Gefunden:
	Mol.-Gew. 211.	1.	2.
C	73,93	74,22 %	—
H	6,16	6,28 „	—
N	19,90	—	20,01 %.
	99,99		

Mono- und Diacetylverbindung des p-Amidobenzylidenphenylhydrazons.

Zur näheren Charakterisirung des p-Amidobenzylidenphenylhydrazons wurden Versuche auf Darstellung seiner Monoacetylverbindung angestellt. Dieselben führten bei Anwendung von Eisessig, nach Analogie der Darstellung des Acetanilids, nicht zu gewünschtem Resultate, während bei Anwendung von Essigsäureanhydrid die Bildung der Diacetylverbindung herbeigeführt wurde. Erst das Eintragen des p-Amidobenzylidenphenylhydrazons in schmelzendes Acetamid liess die Monoacetylverbindung entstehen.

1 Mol. p-Amidobenzylidenphenylhydrazon wird mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt; es

resultirte eine in der Kälte sich zur Syrupsconsistenz eindickende Flüssigkeit von dunkelbrauner Färbung. Dieselbe wurde einige Zeit mit absolutem Alkohol in der Wärme digerirt.

Beim Erkalten schied sich die Diacetylverbindung in Form gelblicher Nadeln aus, welche, aus 20procent. Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzp. 211° zeigten.

Analyse:

0,0684 Grm. Subst. gaben bei 28° u. 748 Mm. 8,9 Ccm. N = 14,35 %.
0,1150 Grm. Subst. gaben bei 18° u. 754 Mm. 14,5 Ccm. N = 14,39 %.

	Monoacetylverbindung:	Diacetylverbindung:
C	71,14 %	—
H	5,92 „	—
N	16,60 „	14,23 %
O	6,32 „	—.
	99,98 %	

Diese Analysenresultate beweisen die Entstehung der Diacetylverbindung.

Um zur Monoacetylverbindung des p-Amidobenzylidenphenylhydrazons zu gelangen, wurde 1 Mol. des letzteren mit 1 Mol. Acetamid — im Ueberschuss — zusammen erhitzt. Nach dem Schmelzen des Gemisches wurde dasselbe bis zur Siedetemperatur gebracht. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei, durch Auslaugen mit H_2O wurde das überschüssige Acetamid entfernt. Mit Thierkohle in Alkohollösung gekocht, krystallisirte die Acetylverbindung in gelben Blättchen. Schmelzp. 155°. Unlöslich in H_2O.

Analyse:

0,1225 Grm. Subst. gaben 0,3175 Grm. CO_2 u. 0,0685 Grm. H_2O.
0,2280 Grm. Subst. gaben bei 12° u. 753 Mm. 32,9 Ccm. N.

	Gefunden:	Berechnete
C	70,76 %	Zahlen
H	6,21 „	s. oben.
N	16,91 „	

Benzoylirtes p-Amidobenzylidenphenylhydrazon.

1 Mol. p-Amidobenzylidenphenylhydrazon mit 1 Mol. Benzoësäure innig gemischt und geschmolzen, ergab das aus

Alkohol in gelben Blättchen krystallisirende, benzoylirte p-Amidobenzylidenphenylhydrazon. Schmelzp. 159°—160°.

$$C_6H_4 \langle {CH = N - NH . C_6H_5 \atop NH . CO . C_6H_5} .$$

Analyse:

0,1009 Grm. Subst. gaben bei 22° u. 751 Mm. 12,2 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,33	13,45 %.

Einwirkung aromatischer Aldehyde auf p-Amidobenzylidenphenylhydrazon.

Lässt man auf das p-Amidobenzylidenphenylhydrazon aromatische Aldehyde einwirken, so reagiren dieselben ebenfalls unter Austritt von Wasser, so dass in den entstandenen Verbindungen der Atomcomplex:

$$—CH=N—$$

zweimal enthalten ist.

a) Benzyliden-p-Amidobenzylidenphenylhydrazon,

$$C_6H_4 \langle {CH = N - NH . C_6H_5 \atop N = CH . C_6H_5} .$$

3 Grm. (1 Mol.) p-Amidobenzylidenphenylhydrazon werden mit 1 Grm. (1 Mol.) Benzaldehyd unter Zugabe von wenig Alkohol verrührt und auf dem Wasserbade $^1/_4$ Stunde lang erhitzt. Der gelbe Krystallbrei wird nach dem Erkalten mit Benzol erhitzt, worin derselbe leicht löslich ist, filtrirt und mit Ligroïn ausgefällt.

Aus einer Mischung von Benzol mit wenig Ligroïn krystallisirt die Verbindung in mikroskopisch kleinen, gelben Nadeln. Schmelzp. 140°.

Analyse:

0,1121 Grm. Subst. gaben 0,3305 Grm. CO_2 u. 0,0598 Grm. H_2O.
0,0939 Grm. Subst. gaben bei 12° u. 753 Mm. 11,2 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C	80,26	80,40 %	—
H	5,68	5,92 „	—
N	14,04	—	14,14 %.



b) o-Oxybenzyliden-p-Amidobenzylidenphenylhydrazon,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH = N - NH . C_6H_5 \\ N = CH . C_6H_4 . OH\end{array}\right. .$$

Das erhaltene Produkt ist ein aus Alkohol in rothen, schön goldglänzenden Blättchen krystallisirender Körper. Schmelzp. 173°—174°. Leicht löslich in Eisessig, unlöslich in H_2O.

Analyse:

0,1456 Grm. Subst. gaben 0,4070 Grm. CO_2 u. 0,0695 Grm. H_2O.
0,099 Grm. Subst. gaben bei 22° u. 757 Mm. 11,8 Ccm. N.

Mol.-Gew. 315.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C	76,19	76,22 %	—
H	5,39	5,29 „	—
N	13,33	—	13,38 %
O	5,07	—	—.
	99,98		

In gleicher Weise werden sich andere, substituirte Aldehyde mit p-Amidobenzylidenphenylhydrazon condensiren lassen.

p-Benzylidenphenylhydrazonsulfcarbanil,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH = N - NH . C_6H_5 \\ NH \searrow \\ \quad\quad CS \\ NH \nearrow \\ C_6H_5\end{array}\right. .$$

1 Mol. p-Amidobenzylidenphenylhydrazon wird in Eisessig auf dem Wasserbade gelöst und zu der Lösung 1 Mol. Phenylsenföl hinzugegeben. Es scheidet sich ein hellrother Körper aus, der, unlöslich in Alkohol, mit diesem längere Zeit ausgekocht, eine gelblich weisse, mikrokrystallinische Masse ergiebt. Schmelzp. 220°—221°.

Analyse:

0,1041 Grm. Subst. gaben 0,0730 Grm. $BaSO_4$.
0,0874 Grm. Subst. gaben bei 21° u. 750 Mm. 12,8 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C	69,37 %	—	—
H	5,20 „	—	—
S	9,24	9,60 %	—
N	16,18	—	16,27 %.
	99,99		

p-Benzylidenphenylhydrazonallylsulfharnstoff.

1 Mol. p-Amidobenzylidenphenylhydrazon, in Eisessiglösung mit 1 Mol. Allylsenföl auf dem Wasserbade versetzt, scheidet nach geraumer Zeit einen dunkelrothen, mikrokrystallinen Körper ab, der, unlöslich in H_2O, aus Alkohol in gelblich weissen Blättchen krystallisirt. Schmelzp. 136°.

Analyse:

0,0890 Grm. Subst. gaben 0,05550 Grm. $BaSO_4$.

0,1105 Grm. Subst. gaben bei 22° u. 755 Mm. B. 18 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C	65,80 %	—	—
H	5,80 „	—	—
N	18,06 „	—	18,22 %
S	10,32 „	10,00 %	—.
	99,98 %		

Einwirkung von CS_2 auf p-Amidobenzylidenphenylhydrazon.

Aehnlich der Einwirkung der Senföle auf p-Amidobenzylidenphenylhydrazon gestaltet sich diejenige von Schwefelkohlenstoff auf p-Amidobenzylidenphenylhydrazon. Der Theorie nach möglich sind zwei Fälle, nämlich einerseits der Fall der Ringbildung innerhalb eines Moleküles nach der Formel:

I.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH = N - N\boxed{H} . C_6H_5 \\ NH\boxed{_2} \end{matrix}\right. + C\left\langle\begin{matrix} S \\ \boxed{S} \end{matrix}\right. = H_2S$$

$$+ \; C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH = N - N . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ NH \text{———} CS \end{matrix}\right. ,$$

bei welcher das eine Wasserstoffatom der Amidgruppe und das noch restirende bewegliche Wasserstoffatom des ursprünglichen Hydrazins unter Bildung von H_2S austreten müssten; andererseits erfolgt der Eingriff des CS_2 in 2 Mol. des p-Amidobenzylidenphenylhydrazons unter Entnahme der zwei nöthigen Wasserstoffatome aus den beiden, dann zur Verfügung stehenden Amidgruppen:

II.

$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH = N - NH\,.\,C_6H_5\\ NH|_2| + \begin{array}{l}|S|\\ S\end{array}\!\!\rangle C\end{array}\right. =$$

$$\begin{array}{l}C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH = N - NH\,.\,C_6H_5\\ NH\end{array}\right.\\ \qquad\qquad\rangle CS\\ C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH\\ CH = N - NH\,.\,C_6H_5\end{array}\right.\end{array} \qquad + H_2S.$$

Die Ausführung der Ansätze ergab nach den Analysenresultaten, dass der zweite Fall eingetreten war; ein nochmaliger Versuch führte zu einem leider durch Unlöslichkeit ausgezeichneten Körper.

1 Mol. p-Amidobenzylidenphenylhydrazon wird fein gepulvert, im Einschlussrohr mit 1 Mol. CS_2 während der Dauer von 5 Stunden auf 80°—100° erhitzt[1]), es resultirt sodann ein in den gewöhnlichen Solventien unlöslicher Körper, welcher aus Pyridin umkrystallisirt werden musste. Gelbliche Nadeln. Schmelzp. 220°.

Analyse:

0,1608 Grm. Subst. gaben 0,0778 Grm. $BaSO_4$.

0,1108 Grm. Subst. gaben 0,2830 Grm. CO_2 u. 0,0513 Grm. H_2O.

	Mol.-Gew. 253. Berechn. auf Ringbild. innerhalb des Mol.	Mol.-Gew. 465. Berechnet auf Fall 2.	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C	66,40 %	69,95 %	69,65 %	—
H	4,34 „	5,16 „	5,14 „	—
N	16,62 „	18,07 „	—	—
S	12,64 „	6,88 „	—	6,67 %.
	100,00 %	100,06 %		

Diese gefundenen Werthe weisen mit ziemlicher Sicherheit darauf hin, dass in dem erhaltenen Produkte die Verbindung sich präsentirt, welche in Folge des Falles 2 eintritt.

Noch vorhandener Schwefelkohlenstoff machte die An-

---

[1]) Ein blosses Erhitzen und Kochen mit CS_2 am Rückflusskühler ergab kein Resultat, da das CS_2 nicht in Reaction getreten war.

nahme erklärlich, dass nur ein Theil desselben in Reaction getreten war.

Es ist dies ein Di-Benzylidenphenylhydrazonsulfharnstoff.

Ansatz II. 1 Mol. p-Amidobenzylidenphenylhydrazon mit 1 Mol. CS_2 im Einschlussrohr während 5—6 Stunden auf 130°—140° erhitzt, gab eine schwarze Masse, die zum geringsten Theil in Alkohol mit schöner, rothvioletter Fluorescenz löslich war; der unlösliche Rückstand wurde weiter behandelt, ergab jedoch, wie der in Alkohol lösliche Antheil, kein positives Resultat, sondern zeigte, dass an Stelle der erwarteten Verbindung unter Zersetzung sich Schmieren gebildet hatten.

Einwirkung von Acetessigester auf p-Amidobenzylidenphenylhydrazon.

Da nach dem Verhalten des Acetessigesters, primären Aminen gegenüber, vorauszusetzen war, dass derselbe auch auf p-Amidobenzylidenphenylhydrazon wirken würde, in Folge der beweglichen Wasserstoffatome der Amidgruppe, so wurden verschiedene Ansätze mit Acetessigester gemacht.

Aller Wahrscheinlichkeit nach müsste eine Condensation beider Verbindungen als erstes Reactionsstadium erfolgen, worauf im weiteren Verlauf der Reaction ein Austritt von Alkohol unter Ringbildung erwartet werden konnte.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH = N - NH\,.\,C_6H_5\\ N\boxed{H_2}\end{array}\right. + \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ C\boxed{O}\\ |\\ CH_2\,.\,COOC_2H_5\end{array} =$$

$$H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH = N - NH\,.\,C_6H_5\\ N = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - CH_2\,.\,COOC_2H_5\end{array}\right. ,$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH = N - N\boxed{H}\,.\,C_6H_5\\ N = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - CH_2\,.\,CO\boxed{OC_2H_5}\end{array}\right. - C_2H_5OH =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH = N \text{———} N - C_6H_5\\ \qquad\qquad\qquad\quad |\\ N = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - CH_2 - C = O\end{array}\right. .$$

Ansatz I. Die berechnete Menge p-Amidobenzylidenphenylhydrazon und Acetessigester (1:1) wurden auf dem Wasserbade einige Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich das Ausgangsmaterial unverändert.

Ansatz II. Analog Ansatz I nur unter Zusatz von Alkohol; das Resultat war das gleiche wie bei I.

Ansatz III. Die berechneten Mengen im Einschlussrohr innerhalb 6—8 Stunden auf 120° erhitzt, ergaben einen dunkelrothen Körper von völliger Unlöslichkeit.

Ansatz IV. Nochmals die berechneten Mengen p-Amidobenzylidenphenylhydrazon 5 Stunden lang auf 120°—130° am Rückflusskühler erhitzt, ergab einen in dunkelrothen, metallisch glänzenden Blättchen krystallisirenden Körper, der aus siedendem Benzol den Schmelzp. 195° zeigte.

Analyse:

0,0767 Grm. Subst. gaben bei 23° u. 753 Mm. B. 10,6 Ccm. N.

0,1692 Grm. Subst. gaben 0,4548 Grm. CO_2 u. 0,0818 Grm. H_2O.

Mol.-Gew. 277.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3O$:	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C	73,64 %	73,30 %	—
H	5,41 „	5,37 „	—
N	15,16 „	—	15,34 %
O	5,77 „	—	—
	99,98 %		

Es wurde nun im Einschlussrohr dieses erhaltene Produkt mit 1 Mol. Jodmethyl auf 100° erhitzt; es resultirte eine ölige Schmiere, die zur Trockne eingedampft einen schwarzen metallglänzenden Körper ergab, dessen Reinigung wegen seiner völligen Unlöslichkeit unmöglich war.

Die Versuche nach dieser Richtung hin wurden abgebrochen.

Nach den Versuchen, welche mit dem Phenylhydrazon des p-Amidobenzaldehyds angestellt worden waren, und deren Verlauf die Reactionsfähigkeit der NH_2-Gruppe gezeigt hatte, wurde die Untersuchung des p-Amidobenzaldehyds selbst wieder aufgenommen.

p-Amidobenzylidenanilin,

$$C_6H_4\langle{}^{CH = N - C_6H_5}_{NH_2}.$$

Das in der p-Stellung durch die Amidgruppe substituirte Benzylidenanilin oder Benzalanilin erhält man durch Einwirkung von p-Amidobenzaldehyd auf die Lösung von salzsaurem Anilin oder durch directe Vereinigung von p-Amidobenzaldehyd mit Anilin.

Ausführung I. Man trägt in die kochende, wässrige Lösung von 5 Grm. (1 Mol.) salzsaurem Anilin nach und nach 6 Grm. (1 Mol. im Ueberschuss) fein pulverisirten p-Amidobenzaldehyd ein. Man lässt nun noch so lange sieden, bis eine vollkommen klare Lösung von rother Farbe erreicht ist; es ist dies die Lösung des salzsauren p-Amidobenzylidenanilins. Nach dem Erkalten, wobei sich ein grosser Theil des salzsauren Salzes in rothen Nadeln ausscheidet, fällt man mit Alkalien die Base:

$$C_6H_5N\boxed{H_2}.HCl + C_6H_4\langle{}^{C\boxed{O}H\ (1)}_{NH_2\ (4)} = H_2O + C_6H_4\langle{}^{CH = N - C_6H_5}_{NH_2 . HCl}.$$

Ausführung II. 10 Grm. p-Amidobenzaldehyd werden mit 15 Grm. Anilin längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und aus der dunklen Lösung der Ueberschuss an Anilin mit Wasserdampf abdestillirt; der Rückstand wird mit Eisessig versetzt, und mit NaOH die freie Base gefällt.

Diese auf die eine oder andere Weise erhaltene Base wird aus Alkohol umkrystallisirt. Gelbe Blättchen aus Alkohol, gelbe Nadeln aus Aether. Schmelzp. 110° nach dem Umkrystallisiren.

Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. Wird durch Säuren beim Kochen in seine Componenten gespalten.

Analyse:

0,1705 Grm. Subst. gaben 0,4975 Grm. CO_2 u. 0,0965 Grm. H_2O.
0,1683 Grm. Subst. gaben bei 24° u. 754 Mm. 22 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C	79,58 %	79,57 %	—
H	6,12 „	6,28 „	—
N	14,28 „	—	14,44 %.
	99,98 %		

Analog dieser Bildung von p-Amidobenzylidenanilin kann unzweifelhaft die Condensation der Homologen des Anilins mit p-Amidobenzaldehyd bewirkt werden.

Einwirkung von CS_2 auf p-Amidobenzylidenanilin.

Die berechneten Mengen von p-Amidobenzaldehyd und CS_2 3—4 Stunden lang im Druckkolben auf 130° erhitzt, ergaben einen unlöslichen, gelbgrünlichen Körper. Da keines der angewendeten Solventien einen Erfolg hatte, so wurde das erhaltene Produkt, ohne gereinigt zu sein, analysirt. Die Resultate zeigten aber von den berechneten Werthen zu grosse Abweichungen, so dass sie auf Gültigkeit keinen Anspruch hatten.

Es wurde noch ein Versuch mit diesem unlöslichen Produkt angestellt, nämlich eine Spaltung mit conc. Salzsäure unter Druck. Dieselbe sollte voraussichtlich nach der Gleichung:

$$C_6H_4\langle{}^{CH = N - C_6H_5}_{NH}\rangle CS\langle{}^{NH}_{}\rangle C_6H_4\langle{}_{CH = N - C_6H_5} + 2\,HCl + 2\,H_2O = 2\,C_6H_5NH_2HCl + C_6H_4\langle{}^{COH}_{NH_2} + C_6H_4\langle{}^{N = C = S}_{COH},$$

wirken, also eine Aldehydverbindung des Phenylsenföles erzeugen. Obgleich nun nach Beendigung des Versuches Anilin nachweisbar war, so musste die Reaction in Bezug auf die beiden anderen erwarteten Verbindungen doch anders verlaufen sein, denn der vom salzsauren Anilin getrennte Rückstand ergab eine homogene, total unlösliche, gelbliche Masse.

Ein ähnliches Resultat ergab die Einwirkung von CS_2 auf p-Amidobenzaldehyd, man erhielt einen moosgrünen Körper, dessen völlige Unlöslichkeit der Reinigung unüberwindliche Schwierigkeiten bereitete. Auch hier ergab der Spaltungsversuch ein gleiches unlösliches Produkt.

p-Amidobenzaldoxim,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH = N.OH \\ NH_2 \end{matrix}\right.$$

Das bisher nur durch Reduction von p-Nitrobenzaldoxim erhaltene[1]) p-Amidobenzaldoxim lässt sich in bequemer, wenig umständlicher Weise unter Gewinnung guter Ausbeutung unmittelbar aus p-Amidobenzaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin darstellen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C\boxed{O}H \ (1) \\ NH_2 \ (4) \end{matrix}\right. + N\boxed{H_2}.OH.HCl = H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH = N.OH \\ NH_2 \end{matrix}\right. HCl.$$

5 Grm. salzsaures Hydroxylamin werden in der entsprechenden Menge Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt, dann werden nach und nach 10 Grm. fein pulverisirter p-Amidobenzaldehyd in die kochende Lösung eingetragen. Man kocht noch ca. $^1/_4$ Stunde lang und lässt dann erkalten. Es scheidet sich sodann zum Theil das salzsaure Salz des p-Amidobenzaldoxims in rothen Nadeln ab, während der grössere Theil in Lösung bleibt. Versetzt man nun diese mit Alkalien, so erhält man einen gelben Krystallbrei, dem man durch Aether das freie p-Amidobenzaldoxim entziehen kann. Dasselbe lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und zeigt den Schmelzp. 124°.

Analyse:

0,154 Grm. Subst. gaben bei 25° u. 756 Mm. 28,9 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	20,59	20,65 %.

Auch dieses p-Amidobenzaldoxim kann mit Aldehyden u. s. w. condensirt werden, in Folge seiner freien, reactionsfähigen Amidgruppe.

Einwirkung von Hydrazin auf p-Amidobenzaldehyd.

10 Grm. p-Amidobenzaldehyd werden in eine heisse, wässrige Lösung von 14 Grm. Hydrazinsulfat portionsweise eingeführt und dieses Gemisch längere Zeit gekocht. Es geht

[1]) Ber. 16, 2001.

sodann der gesammte p-Amidobenzaldehyd in Lösung, diese wird filtrirt und mit NaOH die freie Base gefällt. Man erhält einen in Alkohol löslichen Körper, welcher aus diesem umkrystallisirt, gelbe Blättchen zeigt. Schmelzp. 245°. Unlöslich in H_2O.

Denkbare Fälle der Reaction giebt es hier drei:

1. Ein Molekül p-Amidobenzaldehyd tritt mit einem Molekül Hydrazin in Reaction:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}COH\\NH_2\end{matrix}\right. + H_2N - NH_2 = H_2O + C_6H_4\left<\begin{matrix}CH = N - NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. .$$

2. Ein Molekül tritt mit zwei Molekülen Hydrazin in Reaction:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}COH\\NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}H_2N - NH_2\\H_2N - NH_2\end{matrix} = H_2O + C_6H_4\left<\begin{matrix}CH\left<\begin{matrix}NH - NH_2\\NH - NH_2\end{matrix}\right.\\NH_2\end{matrix}\right. .$$

3. Zwei Moleküle treten mit einem Molekül Hydrazin in Reaction:

$$2C_6H_4\left<\begin{matrix}COH\\NH_2\end{matrix}\right. + H_2N - NH_2 = 2H_2O +$$

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH = N - N = CH\\NH_2 \qquad\qquad\qquad NH_2\end{matrix}\right>C_6H_4.$$

Analyse:

0,143 Grm. Subst. gaben 0,372 Grm. CO_2 u. 0,077 Grm. H_2O.
0,2310 Grm. Subst. gaben bei 16° u. 745 Mm. 47,8 Ccm. N.

	Berechnet:			Gefunden:
	Fall 1.	Fall 2.	Fall 3.	
C	62,22 %	50,29 %	70,58 %	70,94 %
H	6,66 „	7,78 „	5,88 „	5,98 „
N	31,11 „	41,91 „	24,52 „	23,67 „ .
	99,99 %	99,98 %	99,98 %	
	Mol.-G. 135.	Mol.-G. 167.	Mol.-G. 238.	

Diese Analysenresultate beweisen, dass Fall 3 vorliegt, also die Einwirkung zweier Moleküle p-Amidobenzaldehyd auf 1 Mol. Hydrazin stattgefunden hatte.

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH = N - N = CH\\NH_2 \qquad\qquad\qquad NH_2\end{matrix}\right>C_6H_4$$

= Di-p-Amido-di-benzylidenhydrazon.

p-Amidobenzyliden-di-p-Amidoazobenzol.

Um die Reihe der Versuche zu vervollständigen und zu versuchen, eine Verbindung mit zwei freien Amidgruppen zu erhalten, wurde ein Ansatz mit p-Amidoazobenzol und p-Amidobenzaldehyd gemacht.

5 Grm. p-Amidobenzaldehyd wurden mit 8,3 Grm. p-Amidoazobenzol in Eisessig gelöst und ca. 3 Stunden lang gekocht. Sodann wurde die Lösung mit H_2O verdünnt und mit NaOH versetzt, da das zu erhaltende Produkt in Folge seiner basischen Eigenschaften als essigsaures Salz in Lösung sein musste. Der sich auf Zusatz von NaOH ausscheidende Niederschlag von brauner Farbe wurde, da er in Folge seiner feinpulverigen Beschaffenheit weder abgesaugt noch durch ein Centrifugalfilter abfiltrirt werden konnte, in einen hohen Cylinder gegeben und mit viel H_2O übergossen. Nach mehrtägigem Stehenlassen hatte sich der Niederschlag gut abgesetzt und wurde nun nach vorhergegangener Dekantation durch ein grosses Faltenfilter filtrirt, getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Rothe Nadeln, Schmelzp. 115°. In Säuren löslich mit rother Färbung.

Auch bei dieser Reaction sind zwei Fälle möglich:

1. Einwirkung eines Moleküls p-Amidoazobenzol auf 1 Mol. p-Amidobenzaldehyd:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COH\\NH_2\end{matrix}\right. + H_2N - C_6H_4 - N = N - C_6H_5 =$$

$$H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH = N - C_6H_4 - N = N - C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right. .$$

2. Einwirkung zweier Moleküle p-Amidoazobenzols auf 1 Mol. p-Amidobenzaldehyd:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COH\\NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}H_2N - C_6H_4 - N = N . C_6H_5\\H_2N - C_6H_4 - N = N . C_6H_5\end{matrix} =$$

$$H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\left\langle\begin{matrix}NH . C_6H_4 - N = N . C_6H_5\\NH . C_6H_4 - N = N . C_6H_5\end{matrix}\right.\\NH_2\end{matrix}\right. .$$

Analyse:

0,1769 Grm. Subst. gaben bei 14° u. 752 Mm. 30,3 Ccm. N.

0,1249 Grm. Subst. gaben 0,3415 Grm. CO_2 u. 0,06840 Grm. H_2O.

	Berechnet für:		Gefunden:
	Fall 1.	Fall 2.	
C	76,00 %	74,84 %	74,62 %
H	5,33 „	5,43 „	5,63 „
N	18,66 „	19,71 „	19,90 „.
	99,99 %	99,98 %	
	Mol.-Gew. 300.	Mol.-Gew. 497.	

Nach diesen Resultaten sehen wir, dass die Reaction gemäss Fall 2 verlaufen ist.

Diese Verbindung wurde nun, um eine Reduction mit ihr vorzunehmen, mit Zn und Essigsäure in alkoholischer Lösung gekocht. Zu erwarten war die Spaltung an der Stelle der doppelt gebundenen Stickstoffatome und Anlagerung von Wasserstoff an dieselben nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH\left\langle\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4N=N-C_6H_5 \\ NH\,.\,C_6H_4N=N-C_6H_5 \end{array}\right. \\ NH_2 \end{array}\right. + 8\,H =$$

$$2\,C_6H_5NH_2 + C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH\left\langle\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2 \\ NH\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2 \end{array}\right. \\ NH_2 \end{array}\right. .$$

Es wäre dies eine sehr interessante Verbindung mit drei reactionsfähigen Amidgruppen gewesen. Jedoch die Spaltung war unter noch weiter gehender Reduction weiter vor sich gegangen, und zwar in der Weise, dass sich p-Amidobenzaldehyd in der unlöslichen Modification zurückgebildet hatte, unter gleichzeitigem Auftreten von p-Phenylendiamin und Anilin.

Fällt man nämlich aus dem Reductionsgemisch in alkoholischer Lösung mit NaOH das Zn und setzt zu gleicher Zeit die entstandenen Basen in Freiheit, so kann man diese mit Aether extrahiren. Nach dem Verdunsten desselben kann man leicht Anilin und p-Phenylendiamin, und zwar letzteres durch die Bildung von Lauth'schem Violett vermittelst H_2S und Eisenchlorid nachweisen. Ausserdem findet sich in dem Niederschlag, mit NaOH gefällt, p-Amidobenzaldehyd.

Diese Spaltung in die drei Verbindungen lässt erkennen, dass die Bindung des Stickstoffatoms an das Kohlenstoffatom keine feste ist und der Einwirkung von Reductionsmitteln gegenüber nicht stand hält.

Der Beweis hierfür wurde durch den Versuch einer Reduction des eigens zu diesem Zwecke hergestellten Condensationsproduktes von m-Nitrobenzaldehyd und m-Nitroanilin geliefert.

Diese Verbindung[1]), durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd und 1 Mol. m-Nitroanilin dargestellt, zeigt, aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirend, den Schmelzp. 155°.

Behufs einer Reduction der beiden Nitrogruppen wurden folgende 3 Ansätze gemacht:

1. Versuche der Reduction mit Zn-Staub und Essigsäure, ebenso mit granulirtem Zn.

2. Versuche der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure. Nach Uebersättigung beider Ansätze mit Natronlauge lässt sich mit Aether m-Nitroanilin entziehen, welches durch Schmelzpunkt und Krystallform charakterisirt wurde: ein Beweis für die Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung des Stickstoffatoms an das Kohlenstoffatom.

3. Versuch einer Reduction mit alkoholischem Schwefelammon führte zu einem völlig unlöslichen Produkt.

Diazotirung des p-Amidobenzaldehyds.

Während vom o- und m-Amidobenzaldehyd, den Isomeren des p-Amidobenzaldehyds, bekannt ist, dass sie durch Diazotirung in die betreffenden Oxyaldehyde übergehen, ist dies beim p-Amidobenzaldehyd, wohl in Folge seiner früheren schweren Zugänglichkeit, noch nicht untersucht worden.

Folgende Versuche zeigen, dass p-Amidobenzaldehyd, unter dem Einfluss salpetriger Säure, wie andere primäre Amine diazotirt wird. Erschwerend bei der Ausführung der Diazotirung wirkt aber in erheblichem Maasse die Unlöslichkeit des p-Amidobenzaldehyds in Säuren (Mineralsäuren) in der Kälte. In Folge dessen konnte derselbe nur diazotirt werden, wenn er möglichst fein pulverisirt in der betreffenden Säure suspendirt war. Da aber in diesem Falle die Einwirkung der salpetrigen Säure keine so durchgreifende war, so musste ein Ueberschuss von p-Amidobenzaldehyd und von salpetriger

---

[1]) Hantzsch, Ber. 1890.

Säure angewendet werden, um eine bestimmte Quantität diazotirten p-Amidobenzaldehyds zu erhalten.

5 Grm. (1 Mol.) p-Amidobenzaldehyd werden fein pulverisirt in 2 Mol. reiner verdünnter HCl (resp. HNO_3) in Suspension gebracht; hierauf wird unter guter Kühlung eine conc. wässrige Lösung von 2,8 Grm. $NaNO_2$ (1 Mol.) nach und nach unter beständigem Umrühren in die Suspension des Aldehyds gebracht. Nachdem das gesammte $NaNO_2$ zugegeben ist und nahezu alles sich in Lösung befindet, wird von dem unverändert gebliebenen p-Amidobenzaldehyd abfiltrirt. In dieser so erhaltenen goldgelben Lösung haben wir das salzsaure (resp. salpetersaure) Salz des Diazobenzaldehyds.

In gleicher Weise geht die Diazotirung mit gasförmiger, eingeleiteter HNO_2, entwickelt aus Arsentrioxyd und Salpetersäure, glatt vor sich.

Verdünnt man die erhaltene Lösung des salpetersauren Diazosalzes mit viel Wasser und kocht bis zum Aufhören der Gasentwicklung, so scheidet sich sodann beim Abkühlen der Lösung ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper aus, welcher durch sein Verhalten und auf Grund seines Schmelzpunktes als Nitroparaoxybenzaldehyd erkannt wurde:

Schmelzp. 138° (angegeben 139°—140°). Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Seine wässrige Lösung mit Eisenchlorid versetzt, zeigte die ihm eigene charakteristische Rothfärbung.

Analyse:

0,270 Grm. Subst. gaben bei 18° u. 754 Mm. 20,7 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,38	8,75 %.

Durch Darstellung dieser p-Oxyverbindung ist der Beweis erbracht, dass der p-Amidobenzaldehyd diazotirt war.

Diazoamidobenzaldehyd, $C_6H_4(CHO)N{=}NH.C_6H_4.COH$.

Diazotirt man die Lösung von 2 Mol. p-Amidobenzaldehyd in Eisessig mit 1 Mol. $NaNO_2$ unter sorgfältiger Kühlung, so scheidet sich nach längerem Stehen in der Kälte ein rothbrauner Niederschlag ab, der, abgesaugt und getrocknet, in heissem absoluten Alkohol löslich ist.

Aus 50procent. Alkohol umkrystallisirt erhält man einen

mikrokystallinischen, rehbraunen Körper, der, leicht löslich in Benzol, schwer in heissem Ligroïn, in goldgelben Blättchen krystallisirt. Schmelzp. 135°.

Analyse:

0,1145 Grm. Subst. gaben 0,0470 Grm. H_2O u. 0,2805 Grm. CO_2.
0,1364 Grm. Subst. gaben bei 28° u. 757 Mm. 20,6 Ccm. N.

Mol.-Gew. 253.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C	66,40 %	66,80 %	—
H	4,34 „	4,56 „	—
N	16,60 „	—	16,84 %
O	12,64 „	—	—.
	99,98 %		

Voraussichtlich lässt sich diese Diazoamidoverbindung in bekannter Weise in die Amidoazoverbindung umlagern.

Im Anschluss an die Diazotirung des p-Amidobenzaldehyds wurde die Darstellung des Hydrazins in Angriff genommen nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ COH \end{matrix}\right. + \begin{matrix} HNO_2 \\ HNO_3 \end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} COH \\ N = N \,.\, NO_3 \end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} COH \\ N = N \,.\, NO_3 \end{matrix}\right. + 4H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} COH \\ NH - NH_2 \,.\, HNO_3 \end{matrix}\right. .$$

Um zu diesem Hydrazin des p-Amidobenzaldehyds zu gelangen, wurden 5 Grm. p-Amidobenzaldehyd in das salpetersaure Diazosalz übergeführt; die überschüssige salpetrige Säure wird durch Zusatz von Harnstoff zerstört. Von diesem wird nach einigem Stehen abfiltrirt. In dem erhaltenen Filtrat wird die Reduction nach Analogie der Phenylhydrazindarstellung mit Natriumsulfit, Zn-Staub und Essigsäure vorgenommen. Nach dem Behandeln mit Salzsäure und Fällen mit NaOH erhält man einen anfänglich weissen Niederschlag, der aber sehr schnell in einen rothen und schliesslich schwarzen, unlöslichen Körper übergeht.

Sei es, dass eine Oxydation diese Umlagerung bewirkt, sei es, dass ein inneres Anhydrid sich bildet, jedenfalls ist durch diese Unbeständigkeit der Verbindung eine Isolirung derselben kaum möglich.

1. Kuppelung der Diazoverbindung mit Anilin.

1 Mol. p-Amidobenzaldehyd wird in salzsaurer Suspension diazotirt und mit einer essigsauren Anilinlösung (1 Mol.) versetzt. Nach dem Zusetzen von Natriumacetat ballt sich eine rothe, zähe Masse zusammen, die in Alkohol löslich, mit Thierkohle in letzterem gekocht, daraus mit röthlich gelben Blättchen krystallisirt. Schmelzp. 157°.

Analyse:

0,124 Grm. Subst. gaben 0,314 Grm. CO_2 u. 0,0505 Grm. H_2O.
0,0980 Grm. Subst. gaben bei 10° u. 760 Mm. 15,6 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C	69,33 %	69,09 %	—
H	4,88 „	4,52 „	—
N	18,66 „	—	19,08 %
O	7,11 „	—	—.
	99,98 %		

2. Kuppelung mit p-Toluidin.

In gleicher Weise wie das Anilin lassen sich auch andere Monamine mit der Diazoverbindung des p-Amidobenzaldehyds kuppeln, so das p-Toluidin: analog der Ausführung mit Anilin; es bildet sich ein brauner Niederschlag, der mit Thierkohle in alkoholischer Lösung gekocht, in röthlich braunen Blättchen auskrystallisirt. Schmelzp. 145°.

Analyse:

0,1308 Grm. Subst. gaben bei 10° u. 745 Mm. 19,8 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,57	17,74 %.

3. Kuppelung mit p-Phenylendiamin.

Wesentlich anders als bei den eben besprochenen Kuppelungen verläuft diejenige mit p-Phenylendiamin.

Giebt man zu der Lösung des Diazosalzes, nachdem man die überschüssige salpetrige Säure vermittelst einer conc. Harnstofflösung compensirt hat, die berechnete Menge (1 Mol.: 1 Mol.) p-Phenylendiamin in Eisessiglösung, so erfolgt eine Vereinigung unter stürmischer, lange Zeit anhaltender Gasentwicklung, wenn die Uebersättigung mit Natriumacetat stattgefunden hat. Das erhaltene Produkt ist ein in heissem Alkohol schwer löslicher

und aus diesem durch Aether fällbarer, in violetten Blättchen mit grünem, glänzendem Schimmer krystallisirender Körper. Er hat keinen Schmelzpunkt und ist sehr schwer verbrennlich.

Löslich in H_2SO_4 mit schöner blauvioletter Farbe.

Löslich in HCl mit schöner rosenrother Farbe.

Unlöslich in Benzol, Chloroform, Aceton, H_2O u. A.

Die Analyse dieses Produktes gab folgende Werthe:

0,1365 Grm. Subst. gaben 0,2300 Grm. CO_2 u. 0,0515 Grm. H_2O.
0,1680 Grm. Subst. gaben 0,3185 Grm. CO_2 u. 0,0735 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C	52,28 %	51,70 %	—
H	4,78 „	4,86 „	—
N	—	—	18,73 %.

Da die Vereinigung des Diazosalzes und des p-Phenylendiamins unter lebhafter Gasentwicklung vor sich ging, also eine theilweise Zersetzung eintritt, so war es unmöglich, eine Formel für die erhaltene Verbindung zu ermitteln.

In ähnlicher Weise, d. h. ebenfalls unter grösserer Gasentwicklung, verlief die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Diazosalzlösung. Das grünlich gelbe Produkt zeigt keinen Schmelzpunkt.

Ebenfalls resultatlos ging die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das in Lösung befindliche Diazosalz vor sich. Hier ballte sich das Vereinigungsprodukt sofort nach dem Zusatz von Phenylhydrazin zu einer öligen, harzigen Schmiere von absoluter Unlöslichkeit zusammen.

Nach diesen wenig befriedigenden Resultaten wurden noch einige Versuche der Einwirkung von Phenolen auf die Diazoverbindung des p-Amidobenzaldehyds angestellt, welche zu den Azoverbindungen des p-Amidobenzaldehyds führten.

Kuppelung der Diazoverbindung des p-Amidobenzaldehyds mit Phenolen.

p-Oxyazobenzaldehyd,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COH\ (1)\\ N = N - C_6H_4\,.\,OH\\ (4)\quad\ (4)\qquad\quad\ (1)\end{array}\right..$$

Diazotirt man 1 Mol. p-Amidobenzaldehyd, in Salzsäure suspendirt, und fügt 1 Mol. Phenol in Eisessig gelöst hinzu,

übersättigt mit Natriumacetat, so erhält man einen rothen Niederschlag. Abgesaugt und mit Thierkohle in alkoholischer Lösung gekocht, krystallisirt die entstandene Oxyazoverbindung in rothen, gold- bis grünglänzenden Blättchen. Schmelzp. 195°.

Löst sich in Alkalien mit schöner karminrother Farbe, conc. H_2SO_4 giebt eine dunkelorange Färbung. Schwer verbrennlich.

Analyse:

0,1812 Grm. Subst. gaben 0,4595 Grm. CO_2 u. 0,0790 Grm. H_2O.
0,1100 Grm. Subst. gaben bei 11° u. 750 Mm. B. 11,8 Ccm. N.

	Mol.-Gew. 226. Berechnet:	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C	69,02 %	69,15 %	—
H	4,42 „	4,81 „	—
N	12,38 „	—	12,60 %
O	14,15 „	—	—.
	99,97 %		

Dioxyazobenzaldehyd,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COH\ (1)\\ N = N\,.\,C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\ (1)\\ OH\ (3)\end{matrix}\right.\\ (4)\end{matrix}\right.$$

Die Ausführung ist analog der Kuppelung mit Phenol, das erhaltene Produkt ist eine in rothen Blättchen krystallisirende Dioxyazoverbindung des p-Amidobenzaldehyds. Schmelzpunkt fehlt, da das Derivat sich über 300° zersetzt.

Analyse:

0,1002 Grm. Subst. gaben 0,2375 Grm. CO_2 u. 0,0400 Grm. H_2O.

	Mol.-Gew. 242. Berechnet:	Gefunden:
C	64,46 %	64,46 %
H	4,13 „	4,43 „
N	11,57 „	—
O	19,83 „	—.
	99,99 %	

Diese Dioxyazoverbindung verhält sich gegen Alkalien und conc. H_2SO_4 ebenso wie die Monoxyverbindung.

Nach diesen Kuppelungsversuchen mit Phenolen wurde noch ein Ansatz, betreffend eine Kuppelung der Diazoverbindung des p-Amidobenzaldehyds mit Salicylaldehyd, gemacht. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung musste nothwendiger Weise zwei COH-Gruppen im Molekül enthalten. Diese genannten Gruppen aber können bekanntlich mit Aminen und Hydrazinen in Reaction treten, sodass eine grosse Reihe von Derivaten von dieser Verbindung dargestellt werden können.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COH\ (1)\\ N=N.Cl\ (4)\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COH\ (1)\\ OH\ (2)\end{matrix}\right. = HCl$$

$$+ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COH\ (1)\\ N=\underset{(4)}{N}.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}COH\ (1)\\ OH\ (2)\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. .$$

Die Ausführung geht den bisher beschriebenen Kuppelungen analog von statten; abweichend von dieser Darstellungsweise ist, dass der Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung zu der Diazoverbindung zugefügt wird, und dass der gebildete Körper aus der schwach alkalischen Lösung ausfällt. Löslich in Alkohol, krystallisirt aus demselben in gelben Blättchen. Schmelzp. 180°.

Analyse:

0,1420 Grm. Subst. gaben 0,3345 Grm. CO_2 u. 0,05270 Grm. H_2O.
0,1120 Grm. Subst. gaben bei 12° u. 783 Mm. 11 Ccm. N.

Mol.-Gew. 254.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C	66,14 %	66,26 %	—
H	3,97 „	4,12 „	—
N	11,02 „	—	11,22 %
O	18,89 „	—	—
	100,02 %		

Vorliegende Arbeit wird gelegentlich erweitert werden.

Dresden, im Juni 1897.

XIX. Ueber die Einwirkung von Diacetonitril auf Aldehyde;

von

E. Mohr.

Nach E. v. Meyer[1]) reagirt Diacetonitril mit Benzaldehyd in eisessig-salzsaurer Lösung nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CHO + 2 C_4H_6N_2 = H_2O + NH_3 + C_{15}H_{13}N_3.$$

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. v. Meyer unternahm ich eine nähere Untersuchung dieser Reaction.

Benzaldehyd condensirt sich mit Diacetonitril direct oder in neutraler Lösung (Alkohol, Benzol) schon bei Zimmertemperatur leicht und glatt nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CHO + 2 C_4H_6N_2 = H_2O + C_{15}H_{16}N_4.$$

Das Reactionsprodukt $C_{15}H_{16}N_4$ spaltet unter der Einwirkung ammoniakentziehender Reagentien leicht 1 Mol. Ammoniak ab:

$$C_{15}H_{16}N_4 = NH_3 + C_{15}H_{13}N_3.$$

Der Reactionsverlauf ist wahrscheinlich analog der Hantzsch'schen Pyridinsynthese zu formuliren:

I.

$$C_6H_5 . CHO \begin{array}{l} \mathrm{CN} \quad \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{HCH - C = NH} \\ \mathrm{HCH - C = NH} \\ \mathrm{CN} \quad \mathrm{CH_3} \end{array} = H_2O + C_6H_5 . \begin{array}{l} \mathrm{CN} \quad \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{CH - C = NH} \\ \mathrm{CH} \\ \mathrm{CH - C = NH} \\ \mathrm{CN} \quad \mathrm{CH_3} \end{array} .$$

II.

$$C_6H_5 . \begin{array}{l} \mathrm{CN} \quad \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{CH - C = NH} \\ \mathrm{CH} \\ \mathrm{CH - C = NH} \\ \mathrm{CN} \quad \mathrm{CH_3} \end{array} = C_6H_5 . \begin{array}{l} \mathrm{CN} \quad \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{C = C - NN_2} \\ \mathrm{CH} \\ \mathrm{C = C - NH_2} \\ \mathrm{CN} \quad \mathrm{CH_3} \end{array} = NH_3 + C_6H_5 . \begin{array}{l} \mathrm{CN} \quad \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{C = C} \\ \mathrm{CH} \quad \mathrm{NH} \\ \mathrm{C = C} \\ \mathrm{CN} \quad \mathrm{CH_3} \end{array} .$$

Ob das Zwischenprodukt $C_{15}H_{16}N_4$ als Benzylidendiimidoacetessigsäurenitril oder als Benzylidendiamidocrotonsäurenitril aufzufassen ist, oder ob hier ähnliche Desmotropieverhältnisse wie beim Acetessigester vorliegen, ist noch unentschieden.

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 101.

Von den chemischen Eigenschaften des Endproduktes $C_{15}H_{13}N_3$ sei hervorgehoben, dass es (ebenso wie der Hantzsch'sche Dihydrocollidindicarbonsäureester[1]) keine basischen Eigenschaften zeigt und von siedendem Essigsäureanhydrid nicht acetylirt wird. Auch der Umstand, dass bei einstündigem Kochen der Verbindung $C_{15}H_{13}N_3$ mit conc. Salzsäure Verseifung von CN- zu COOH-Gruppen nicht nachgewiesen werden konnte, steht in befriedigender Uebereinstimmung mit der oben angegebenen Constitutionsformel, bei der die CN-Gruppen zwischen Methyl und Phenyl stehen.[2])

Eine genauere Untersuchung des Zwischenproduktes $C_{15}H_{16}N_4$ und einen experimentellen Beweis für die Constitution des Endproduktes $C_{15}H_{13}N_3$ hoffe ich, in einiger Zeit nachholen zu können.

Nach Gleichung I condensiren sich mit Diacetonitril folgende Aldehyde: Benzaldehyd, Anisaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Piperonal, Zimmtaldehyd und möglicher Weise auch Salicylaldehyd; das theilweise abweichende Verhalten des letzteren wird weiter unten besonders besprochen. Phenylacetaldehyd liefert unter denselben Bedingungen, unter denen alle anderen Aldehyde mit Diacetonitril unter Ausscheidung krystallisirter Substanzen reagiren, keine leicht fassbaren Produkte.

Experimenteller Theil.

Condensationsprodukte von Benzaldehyd und Diacetonitril.

Benzylidendiamidocrotonsäurenitril, bezw. -diimidoacetessigsäurenitril.

$$
C_6H_5.CH\begin{cases} \overset{CN}{\overset{|}{C}} = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - NH_2 \\ \underset{\overset{|}{CN}}{C} = \underset{\overset{|}{CH_3}}{C} - NH_2 \end{cases}, \quad \text{bezw.} \quad C_6H_5.CH\begin{cases} \overset{CN}{\overset{|}{CH}} - \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} = NH \\ \underset{\overset{|}{CN}}{CH} - \underset{\overset{|}{CH_3}}{C} = NH \end{cases}.
$$

In 1 Mol. Benzaldehyd werden 2 Mol. gepulvertes Diacetonitril eingetragen und bei Zimmertemperatur bis zur klaren

[1]) Ann. Chem. 215, 11.

[2]) Vergl. hierzu V. Meyer, Ber. 28, 1267; 29, 834.

Lösung verrieben; nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit und erstarrt unter Selbsterwärmung zu einem weissen Krystallbrei; bei Ansätzen mit mehr als etwa 2 Grm. Benzaldehyd empfiehlt es sich, die berechnete Menge Diacetonitril in wenig kaltem Benzol oder besser Alkohol zu lösen und dann den Benzaldehyd zuzusetzen; hierdurch wird allzustarke Selbsterwärmung vermieden. Das abfiltrirte und mit wenig Alkohol gewaschene Produkt schmilzt nach zweimaliger Umkrystallisation aus absolutem Alkohol im analysenreinen Zustande bei nicht zu langsamer Erwärmung bei 190° unter Gelbfärbung und geringer Gasentwicklung; die analysenreine Substanz fängt schon bei relativ niedrigen Temperaturen an, sich unter Gelbfärbung zu zersetzen; sie fängt daher bei sehr langsamer Erwärmung schon bei etwa 170° an zu erweichen und ist bei 184° vollkommen geschmolzen. Aus demselben Grunde darf man beim Trocknen der Substanz die Temperatur nicht über 65°—70° steigern. Die analysenreine Substanz ist rein weiss und löst sich schwer in kaltem und siedendem Benzol und Aether, ist aber leicht umkrystallisirbar aus siedendem, absolutem Alkohol; auch aus siedendem Wasser krystallisirt sie (in Prismen), wenn auch nicht so reichlich wie aus Alkohol.

Analysenergebnisse:

1. 0,1401 Grm. Subst. gaben bei 17° u. 760 Mm. 26,6 Ccm. N.
2. 0,1610 Grm. Subst. gaben 0,4168 Grm. CO_2 u. 0,1025 Grm. H_2O.
3. 0,1552 Grm. Subst. gaben 0,4017 Grm. CO_2 u. 0,0998 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_5CHO + 2C_4H_6N - H_2O = C_{15}H_{16}N_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	71,43	—	70,78	70,76 %
H	6,35	—	7,09	7,16 „
N	22,22	21,91 %	—	— .

Die Substanz ist sehr schwer verbrennbar, und wurde daher zu den Analysen mit feinem Kupferoxyd vermischt; vor der Analyse war sie 2 Stunden lang bei 65° und dann noch 4 Tage lang im Exsiccator getrocknet. Als analytische Belege für die Gleichung I besitzen diese bei einer sehr schwer verbrennbaren und schwer vollkommen zu trocknenden Substanz gewonnenen Zahlen natürlich geringeren Werth als die Analysenergebnisse der analogen Condensationsprodukte aus Anisaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd und Piperonal (vergl. S. 131 flg).

1,4-Dihydro-4-phenyl-2,6-dimethyl-3,5-dicyanpyridin,

```
          CN  CH₃
          |   |
          C = C
          |   |
C₆H₅ . CH    NH .
          |   |
          C = C
          |   |
          CN  CH₃
```

Das Benzylidendiamidocrotonsäurenitril spaltet Ammoniak ab unter dem Einflusse conc. wässriger Salzsäure, von Essigsäureanhydrid und, wie es nach einer Beobachtung von E. v. Meyer scheint, auch von Schwefelsäure. Die Ammoniakabspaltung mit Salzsäure verläuft nur bei Verarbeitung sehr kleiner Quantitäten glatt. Erwärmt man im Reagensrohr eine kleine Menge Benzylidendiamidocrotonsäurenitril mit wässriger conc. Salzsäure, so entsteht zunächst eine klare, citronengelbe Lösung, bald darauf beginnt unter regelmässigem, starkem Schäumen die Ausscheidung eines weissen, krystallinischen Niederschlags (Nadeln) und allmähliche Entfärbung der Lösung. Der abfiltrirte Niederschlag schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 204°—206°; der Schmelzpunkt der von E. v. Meyer dargestellten Verbindung $C_{15}H_{13}N_3$ liegt bei 205°—206°.[1]) Die vom Niederschlag abgesaugte salzsaure Mutterlauge trübt sich beim Uebersättigen mit Natronlauge nicht oder nur sehr wenig, vorausgesetzt, dass man nur sehr wenig Ausgangsmaterial (weniger als 0,1 Grm.) und nicht zu wenig Salzsäure genommen und genügend lange gekocht hat (bis zur möglichst vollkommenen Entfärbung der ursprünglich gelben Lösung). In dieser alkalischen Lösung kann man Ammoniak durch Nessler'sches Reagens leicht nachweisen; manchmal ist der Ammoniakniederschlag in Folge einer weisslichen Trübung der alkalischen Lösung nicht braunroth, sondern dunkelorangegelb bis braun gefärbt.

Bei der Verarbeitung grösserer Ansätze nach dieser Methode stösst man auf verschiedene Schwierigkeiten, die zum Theil ihren Grund darin haben können, dass das Endprodukt von conc., siedender Salzsäure in ähnlicher Weise zersetzt

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 101.

wird, wie der Dihydrocollidindicarbonsäureester.[1]) Ausserdem entsteht meist keine klare Lösung, sondern es fällt bereits ein Theil des Endproduktes aus, bevor die letzten Antheile des Ausgangsmaterials in Lösung gegangen sind; die letzteren werden daher von dem auskrystallisirenden Reactionsprodukt umhüllt und gegen die Einwirkung der Salzsäure geschützt; die abfiltrirten salzsauren Mutterlaugen trüben sich bei der Uebersättigung mit Natronlauge ausserordentlich stark, manchmal fällt sogar ein flockiger, weisser Niederschlag aus; ausserdem macht sich ein angenehmer, an Hyacinthen erinnernder Geruch bemerkbar. Derselbe ist wahrscheinlich eine Folge einer partiellen, weiter gehenden Zersetzung des Reactionsproduktes, da er immer nur dann auftritt, wenn die alkalische Lösung Trübung oder Fällung zeigt. Um die Umhüllung des Ausgangsmaterials durch das auskrystallisirende Endprodukt zu verhindern, wurde versucht, die Reaction in einem Lösungsmittel auszuführen, in dem sich sowohl das Ausgangs- als auch das Endprodukt löst; der Versuch, der mit Alkohol sowohl bei gewöhnlichem Drucke, als auch im Einschmelzrohr angestellt wurde, scheiterte daran, dass hierzu eine alkoholische Salzsäure von nur geringem Chlorwasserstoffgehalt verwendet werden konnte; bei einer solchen Versuchsanordnung wird natürlich die Hauptmenge der Salzsäure durch Bildung von Chloräthyl unschädlich gemacht. Eine etwas abgeänderte Methode hat besseren Erfolg: wählt man ein Lösungsmittel, welches nur das Reactionsprodukt und nicht das Ausgangsmaterial löst, so muss eine vollkommene Ammoniakabspaltung erreicht werden können; ein derartiges Lösungsmittel ist der Eisessig. Hiermit kommt diese Darstellungsmethode der Substanz $C_{15}H_{13}N_3$ im Princip zurück auf die von E. v. Meyer beobachtete Reaction von Diacetonitril auf Benzaldehyd in essig-salzsaurer Lösung, deren Anwendbarkeit durch die in diesem Journ. [2] 52, 101 mitgetheilten Analysenresultate hinreichend dargethan ist.

Nach einer Beobachtung von E. v. Meyer[2]) scheint auch Schwefelsäure zur Ammoniakabspaltung verwendbar zu sein;

---

[1]) Hantzsch, Ann. Chem. 215, 11.
[2]) Dies. Journ. [2] 52, 102.

denn die in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat aus Diacetonitril und Benzaldehyd dargestellte Substanz vom Schmelzp. 201°—202° und der Zusammensetzung:

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,65	70,95 %
H	6,97	7,1 „
N	19,22	19,8 „

scheint ein Gemisch der Verbindungen $C_{15}H_{16}N_4$ und $C_{15}H_{13}N_3$ zu sein, welches durch Schwefelsäure vollkommen in die Verbindung $C_{15}H_{13}N_3$ übergeführt wurde.

Schliesslich ist noch eine Darstellungsmethode der Verbindung $C_{15}H_{13}N_3$ zu beschreiben, welche auch bei Anwendung grösserer Substanzmengen gute Resultate liefert, die aber ursprünglich zu einem ganz anderen Zwecke ausgeführt worden war: nämlich zur Acetylirung der Verbindung $C_{15}H_{16}N_4$. Erhitzt man Benzylidendiamidocrotonsäurenitril mit nur so viel Essigsäureanhydrid, dass bei Siedetemperatur sich eben gerade Alles löst, so krystallisirt nach dem Erkalten bei längerem Stehen eine weisse, krystallinische Substanz aus, die ihrem Schmelzpunkte (202°—205°) und Löslichkeitsverhältnissen nach identisch ist mit der Verbindung $C_{15}H_{13}N_3$. Das so entstandene Produkt wurde nicht analysirt, wohl aber ein analog entstandenes und daher jedenfalls auch analog constituirtes Produkt (vergl. 1,4-Dihydro-4-p-methoxyphenyl-2,6-dimethyl-3,5-dicyanpyridin S. 132). In den essigsäureanhydridhaltigen Mutterlaugen ist noch eine nicht unbeträchtliche, allerdings wohl auch nicht einheitliche Substanzmenge gelöst; man kann dieselbe gewinnen, indem man die Mutterlaugen so lange mit warmem Wasser digerirt, bis alles Oel verschwunden ist; es fällt hierbei ein reichlicher weisser Niederschlag aus; die hiervon abfiltrirte wässrige Mutterlauge trübt sich beim Uebersättigen mit Natronlauge mit gelber Farbe; hierbei tritt neben etwas Benzaldehydgeruch auch der schon oben erwähnte Hyacinthengeruch auf. Infolge dieser Nebenerscheinungen konnte Ammoniak weder durch den Geruch noch durch Nessler'sches Reagens sicher nachgewiesen werden.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde nach dem Salzsäureverfahren dargestellt: es wurde immer nur eine kleine Substanzmenge (0,2—0,4 Grm.) mit conc. Salzsäure so lange



gekocht, bis die Lösung beim Erkalten fast farblos wurde; dann wurde der Niederschlag von der salzsauren Mutterlauge getrennt, nochmals längere Zeit mit conc. Salzsäure ausgekocht, abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und durch Absaugen möglichst getrocknet; die Endprodukte mehrerer derartiger Ansätze wurden zusammen zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzp. 204°—206°.

Analysenergebnisse:

1. 0,1942 Grm. Subst. gaben 0,5457 Grm. CO_2 u. 0,0996 Grm. H_2O.
2. 0,1247 Grm. Subst. gaben 0,3501 Grm. CO_2 u. 0,0649 Grm. H_2O.
3. 0,1848 Grm. Subst. gaben bei 13° u. 752 Mm. 29,4 Ccm. N.
4. 0,1318 Grm. Subst. gaben bei 12° u. 746 Mm. 20,8 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	76,60	76,82	76,75 %	—	—
H	5,53	5,71	5,80 „	—	—
N	17,87	—	—	18,52	18,40 %.

Demnach scheint die analysirte Substanz noch geringe Mengen des 22,22 % Stickstoff enthaltenden Ausgangsmaterials enthalten zu haben. Sie ist ein weisses, krystallinisches Pulver mit einem schwachen Stich ins Gelbliche; sie ist nicht so wärmeempfindlich wie das Benzylidendiamidocrotonsäurenitril, denn selbst nach mehrstündiger Erwärmung auf 105° ist keine Veränderung bemerkbar; sie ist leicht löslich in siedendem absolutem Alkohol, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in Eisessig und durch Verdünnen aus dieser Lösung wieder fällbar, schwer löslich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure, hingegen umkrystallisirbar aus siedender conc. Salzsäure; in Natronlauge löst sie sich beim Erwärmen unter intensiver Gelbfärbung; beim Erkalten entfärbt sich die Lösung unter Ausscheidung der anscheinend unveränderten Substanz, demnach hat die Substanz anscheinend weder basische noch saure Eigenschaften. Auffallend ist die Erscheinung, dass die Lösung der Substanz $C_{15}H_{13}N_3$ in heisser conc. Salzsäure und in heisser Natronlauge citronengelb gefärbt ist, und dass beim Erkalten der Lösung und der hierbei erfolgenden Auskrystallisation der gelösten Substanz die Flüssigkeit sich fast vollkommen wieder entfärbt.

Condensationsprodukte von Anisaldehyd und Diacetonitril:

p-Methoxybenzyliden-diamidocrotonsäurenitril, bezw. -diimidoacetessigsäurenitril.

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\quad CN \quad CH_3 \\
\qquad\qquad\qquad\quad \,| \qquad\; | \\
\qquad\qquad\qquad\quad C = C - NH_2 \\
\qquad\qquad\qquad\quad \,| \\
CH_3.O.C_6H_4 - CH \\
\qquad\qquad\qquad\quad \,| \\
\qquad\qquad\qquad\quad C = C - NH_2, \\
\qquad\qquad\qquad\quad \,| \qquad\; | \\
\qquad\qquad\qquad\quad CN \quad CH_3
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CN \quad\; CH_3 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \,| \qquad\;\; | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH - C = NH \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \,| \\
\text{bezw. } CH_3.O.C_6H_4 - CH \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \,| \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH - C = NH. \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \,| \qquad\;\; | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CN \quad\; CH_3
\end{array}
$$

2 Mol. Diacetonitril werden in einer zur Lösung des Diacetonitrils bei Zimmertemperatur noch nicht hinreichenden Menge Benzol suspendirt, und ohne zu erwärmen 1 Mol. Anisaldehyd zugesetzt; beim Reiben mit dem Glasstabe geht nach kurzer Zeit Alles in Lösung; bei einigen Versuchen fiel im Verlaufe eines Tages zunächst ein schweres, gelbliches Oel aus, welches im Laufe mehrerer Tage allmählich krystallinisch erstarrte. Möglicher Weise ist dieses Oel ein Zwischenprodukt, welches durch directe Addition eines Moleküls Diacetonitril an 1 Mol. Anisaldehyd entstanden ist, und welches dann mit einem zweiten Molekül Diacetonitril unter Wasseraustritt die krystallinische Substanz bildet. Bei einigen anderen Versuchen fiel das Reactionsprodukt sofort krystallinisch aus. Die Reaction verläuft bei Zimmertemperatur sehr langsam und ist meist erst nach 6—8 Tagen beendigt. Das Reactionsprodukt ist schwer löslich in siedendem und kaltem Benzol und Aether, kann aber umkrystallisirt werden aus siedendem Wasser (Prismen) oder aus sehr wenig siedendem Alkohol (lange Nadeln); zur Analyse wurde das Rohprodukt in möglichst wenig kaltem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, abfiltrirt und durch

Waschen mit Aether vom anhaftenden Alkohol möglichst befreit; diese Vorsichtsmassregel ist nöthig, da das Produkt auch im reinsten Zustande wenig wärmebeständig ist, also bei möglichst niedriger Temperatur getrocknet werden muss; schon bei längerem Erwärmen auf 100° färbt es sich langsam gelb; die durch mehrstündiges Trocknen bei 80° vom Aether befreite Analysensubstanz ist schneeweiss und schmilzt bei schnellem Erwärmen bei 188°—192° unter Gelbfärbung, bei genügend langsamem Erwärmen schmilzt die Hauptmenge schon bei 155°—160° unter Bräunung; bei 175°—180° beginnt eine langsame Gasentwicklung. Die Analyse beweist, dass der Anisaldehyd ebenso wie der Benzaldehyd reagirt:

$$CH_3 . O . C_6H_4 . CHO + 2C_4H_6N_2 = H_2O + C_{16}H_{18}N_4O.$$

0,1199 Grm. Subst. gaben 0,2983 Grm. CO_2 u. 0,0725 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4O$:	Gefunden:
C	68,09	68,02 %
H	6,38	6,73 „.

1,4-Dihydro-4-p-methoxyphenyl-2,6-dimethyl-3,5-dicyanpyridin,

```
                          CN  CH3
                          |   |
                          C = C
             ____         |   |
CH3 . O—<____>—CH  NH .
                          |   |
                          C = C
                          |   |
                          CN  CH3
```

Auf Grund der bei dem Benzaldehydcondensationsprodukte gesammelten Erfahrungen wurde hier zur Ammoniakabspaltung Essigsäureanhydrid gewählt. Es empfiehlt sich, hierbei nur so viel Essigsäureanhydrid anzuwenden, dass bei Siedetemperatur sich gerade alles klar löst; beim Erkalten krystallisirt dann nach längerem Stehen oder beim Reiben mit dem Glasstabe das Reactionsprodukt aus. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem und siedendem Aether, Benzol und Ligroïn; bei längerem Kochen löst es sich etwas in Chloroform und kann aus dieser Lösung durch Ligroïn gefällt werden; leicht umkrystallisirbar aus siedendem, absolutem Alkohol. Das aus Alkohol umkrystallisirte Rohprodukt bildet schneeweisse Nadeln, die längere Zeit auf 80° erwärmt, einen sehr schwachen Stich ins Gelb-

liche annehmen und bei schnellem Erwärmen bei 215°—216° unter schwacher Bräunung schmelzen; denselben Schmelzpunkt (216°) zeigte eine Substanzprobe, die zweimal aus heiss gesättigter Chloroformlösung mit Petroläther gefällt und nach dreistündigem Trocknen bei 65°—75° zur Analyse verwendet wurde.

1. 0,1077 Grm. Subst. gaben 0,2857 Grm. CO_2 u. 0,0592 Grm. H_2O.
2. 0,1092 Grm. Subst. gaben 0,2893 Grm. CO_2 u. 0,0583 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3O$:	Gefunden: 1.	2.
C	72,45	72,52	72,43 %
H	5,66	6,12	5,95 „ .

Condensationsprodukt von m-Nitrobenzaldehyd und Diacetonitril:

m-Nitrobenzyliden-diamidocrotonsäurenitril, bezw. -diimidoacetessigsäurenitril,

```
NO2      CN  CH3                       NO2      CN    CH3
 |       |   |                          |       |     |
         C = C — NH2                            CH — C = NH
         |                                      |
 C6H4 —CH               , bezw.        C6H4 —CH                .
         |                                      |
         C = C — NH2                            CH — C = NH
         |   |                                  |     |
         CO  CH3                                CN    CH3
```

Rührt man 1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Suspension mit 2 Mol. Diacetonitril kräftig durch, so entsteht nach etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde eine klare Lösung. Lässt man dieselbe 12—24 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, so krystallisiren compakte, durchsichtige Prismen von citronengelber Farbe aus; durch Reiben mit dem Glasstabe kann man die meist sehr langsame und nur unvollkommene Krystallisation des Reactionsproduktes beschleunigen. Nach zweimaliger Umkrystallisation aus absolutem Alkohol schmilzt das analysenreine, citronengelb gefärbte Produkt bei nicht zu schneller Erwärmung bei 118°—120°; dasselbe zeigt die bei den entsprechenden Benzaldehyd- und Anisaldehydprodukten erwähnte Wärmeempfindlichkeit in gesteigertem Maasse: bereits nach einstündiger Erwärmung auf 70°—80° ist es gebräunt und verschmiert. Aus diesem Grunde beobachtet man je nach der Geschwindigkeit der Erwärmung sehr verschiedene Schmelz-

temperaturen; die Substanz wurde für die Analyse im Exsiccator getrocknet; das Analysenergebniss zeigt, dass m-Nitrobenzaldehyd auf Diacetonitril wie Benzaldehyd reagirt:

$$NO_2 . C_6H_4 . CHO + 2C_4H_6N_2 = H_2O + C_{15}H_{15}N_5O_2.$$

0,1393 Grm. Subst. gaben 0,3087 Grm. CO_2 u. 0,0654 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_5O_2$:	Gefunden:
C	60,61	60,59 %
H	5,05	5,23 „.

Condensationsprodukt von Piperonal und Diacetonitril:

Piperonyliden-diamidocrotonsäurenitril, bezw. -diiimidoacetessigsäurenitril,

```
              CN  CH3                                CN    CH3
              |   |                                  |     |
              C = C — NH2                            CH —  C = NH
              |                                      |
O——⟨C6H3⟩——CH                   , bezw.  O——⟨C6H3⟩——CH                 .
|      |      |                          |      |      |
CH2—O         C = C — NH2                CH2—O         CH —  C = NH
              |   |                                    |     |
              CN  CH6                                  CN    CH3
```

1 Mol. Piperonal und 2 Mol. Diacetonitril werden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mehrere Wochen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Krystallisirt hierbei nichts oder nur wenig aus, so empfiehlt es sich, auf dem Wasserbade den Alkohol zum Theil zu vertreiben und den Ansatz dann wieder mehrere Wochen bei Zimmertemperatur stehen zu lassen. Die hierbei auskrystallisirende, schneeweisse Substanz erwies sich als noch nicht einheitlich: sie wurde mehrere Male hintereinander aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei der Schmelzp. von 190° auf 210° stieg; nach jeder Umkrystallisation wurde eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ausgeführt; die Zusammenstellung der so erhaltenen Werthe zeigt, dass entweder das zur Reaction verwendete Piperonal nicht einheitlich war, oder dass nebenbei noch ein zweites, kohlenstoffreicheres, niedriger schmelzendes Produkt entstanden ist.

	Rohprodukt	I.	II.	III.
Proc. C	—	66,09	65,60	64,90 %
Schmelzp.	190°—192°	192°	209°—211°	210°.

Bei der zweiten und dritten Umkrystallisation wurde erheblich mehr Alkohol verwendet, als zur Lösung bei Siedetemperatur nöthig war; die Reinigung war daher mit erheblichen Substanzverlusten verknüpft. Die nach der dritten Umkrystallisation ausgeführte Analyse beweist folgenden Reactionsverlauf:

$$CH_2 : O_2 : C_6H_3 . CHO + 2 C_4H_6N_2 = H_2O + C_{16}H_{16}N_4O_2.$$

0,1110 Grm. Subst. gaben 0,2635 Grm. u. 0,0545 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden:
C	64,87	64,90 %
H	5,41	5,47 „ .

Das analysenreine Produkt ist schwer löslich in kaltem und siedendem Benzol, Aether, Ligroïn und Chloroform, lässt sich aber umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser (Nadeln). Auch diese Substanz muss vorsichtig (bei etwa 70°) getrocknet werden, da sie sich bei längerer Erwärmung auf 100° wenn auch nur schwach gelb färbt; Schmelzp. 210°.

Condensationsprodukt von Zimmtaldehyd und Diacetonitril:

Cinnamyliden-diamidocrotonsäurenitril, bezw. -diimidoacetessigsäurenitril,

$$C_6H_5 . CH : CH . \begin{array}{l} CN \;\; CH_3 \\ \;|\quad\;\; | \\ C = C - NH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ C = C - NH_2 \\ |\quad\;\; | \\ CN \;\; CH_3 \end{array} , \text{ bezw. } C_6H_5 . CH : CH . \begin{array}{l} CN \;\; CH_3 \\ \;|\quad\;\; | \\ CH - C = NH \\ | \\ CH \\ | \\ CH - C = NH \\ |\quad\;\; | \\ CN \;\; CH_3 \end{array} .$$

Setzt man zu einer alkoholischen Suspension von 2 Mol. Diacetonitril 1 Mol. Zimmtaldehyd, rührt dann um, bis alles gelöst ist (10—20 Minuten) und lässt den Ansatz bei Zimmertemperatur 1—2 Tage lang stehen, so krystallisiren dicke, durchsichtige Prismen aus. Wendet man anstatt Alkohol Benzol als Lösungsmittel an, so fällt das Reactionsprodukt zuerst ölig aus und krystallisirt erst nach einigen Tagen; es erstarrt schnell, wenn man die Benzolschicht abgiesst, wenig Alkohol zusetzt, und mit dem Glasstabe durcharbeitet. Ob dieses Oel nur ein Gemisch von Aldehyd, Diacetonitril, Wasser

und Reactionsprodukt oder ein aldolartig constituirtes Zwischenprodukt ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden (vergl. hierzu die ähnliche Beobachtung beim Anisaldehyd S. 131). Das Rohprodukt ist schwer löslich in kaltem Alkohol, kaltem und siedendem Benzol und Petroläther, röthet sich schnell am Lichte und schmilzt bei 149°—159°; beim Umkrystallisiren aus Alkohol fällt die Substanz in rein weissen, compacten Prismen aus, die sich im Exsiccator langsam gelb färben. Da die analogen Derivate der anderen Aldehyde bereits bei 100° sich zu zersetzen anfangen, wurde das Zimmtaldehydprodukt bei 70°—72° getrocknet; bereits nach 10 Minuten waren die vorher schneeweissen Krystalle theils deutlich verwittert, theils vollkommen zerfallen zu einem gelblich weissen Pulver, das sich am Lichte oberflächlich langsam rosa färbte. Diese Erscheinungen sind möglicher Weise dadurch zu erklären, dass die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz lose gebundenen Krystallalkohol enthält, und dass die vom Krystallalkohol befreite Substanz schwach gelblich gefärbt und lichtempfindlich ist.

Die Analyse bestätigt den Reactionsverlauf:

$$C_6H_5CH:CH.CHO + 2C_4H_6N_2 = H_2O + C_{17}H_{18}N_4.$$

0,1713 Grm. Subst. gaben 0,4638 Grm. CO_2 u. 0,1027 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_4$:	Gefunden:
C	73,38	74,02 %
H	6,48	6,68 „ .

Die zur Analyse verwendete Substanz fängt bei nicht zu schneller Erwärmung bei 130°—135° an zu erweichen und schmilzt unscharf bei 155°—160°; jedoch ist die Schmelzpunktbestimmung kein sicheres Mittel zur Beurtheilung der Reinheit der Substanz, da die Schmelztemperatur je nach der Schnelligkeit der Erwärmung sehr variirt.

Condensationsprodukte von Salicylaldehyd und Diacetonitril.

Salicylaldehyd condensirt sich mit Diacetonitril direct oder in neutralen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur nach der Gleichung:

$$2HO.C_6H_4.CHO + C_4H_6N_2 = 2H_2O + C_{18}H_{14}N_2O_2$$ [1])

[1]) Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$ siehe weiter unten.

während man nach den Erfahrungen mit den anderen Aldehyden eigentlich erwarten sollte, dass die Reaction im Sinne folgender Gleichung verliefe:

$$HO . C_6H_4 . CHO + 2C_4H_6N_2 = H_2O + C_{15}H_{16}N_4O.$$

Eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}N_4O$ konnte bisher nicht isolirt werden. Erwärmt man jedoch Salicylaldehyd und Diacetonitril in Eisessiglösung kurze Zeit zum Sieden, so entsteht neben anderen Produkten eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{15}H_{13}N_3O$, deren Entstehung wohl folgendermassen zu formuliren ist (analog der Reaction zwischen Diacetonitril und Benzaldehyd):

$$HO . C_6H_4 . CHO + 2C_4H_6N_2 = H_2O + C_{15}H_{16}N_4O,$$
$$C_{15}H_{16}N_4O = NH_3 + C_{15}H_{13}N_3O.$$

Diese Verbindung $C_{15}H_{13}N_3O$ ist demnach wahrscheinlich ebenso wie das analog entstehende Benzaldehydcondensationsprodukt ein Dihydropyridinderivat und zwar 1,4-Dihydro-4-o-oxyphenyl-2,6-dimethyl-3,5-dicyanpyridin.

Ueber den inneren Grund dieses zum Theil verschiedenen Verhaltens des Benz- und Salicylaldehyds können vor der Hand nur Vermuthungen ausgesprochen werden. Es ist z. B. nicht undenkbar, dass die zur Aldehydgruppe o-ständige Hydroxylgruppe auf die Condensationsreactionen der letzteren einen ähnlichen hindernden Einfluss ausübt, wie auf die Carboxylgruppe hinsichtlich der Esterification[1]); so giebt z. B. die Salicylsäure nach Versuchen von V. Meyer mit Chlorwasserstoff und Methylalkohol in 8 Stunden bei 0° nur 9%—10%, bei Siedehitze jedoch 98% der theoretisch möglichen Estermenge. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse im vorliegenden Falle: während bei Zimmertemperatur die Condensation im Sinne der Gleichung:

$$HO . C_6H_4 . CHO + 2C_4H_6N_2 = H_2O + C_{15}H_{16}N_4O$$

ausbleibt, erfolgt sie bei Siedehitze. Es wäre sehr interessant, durch Versuche mit anderen, namentlich di-o-substituirten Aldehyden zu untersuchen, ob die Neigung der Aldehydgruppe zu Condensationen in demselben Maasse durch o-ständige Substituenten beeinflusst wird, wie die Esterificirbarkeit der Carboxylgruppe.

[1]) Esterification der Salicylsäure: V. Meyer, Ber. 28, 188; H. Goldschmidt, das. S. 3226; E. Fischer u. A. Speier, das. S. 3254.



1,4-Dihydro-4-o-oxyphenyl-2,6-dimethyl-3,5-dicyanpyridin,

```
                    CN  CH₃
             OH     |   |
             |      C = C
        /‾‾‾‾\      |   |
       |      |—CH  NH.
        \____/      |   |
                    C = C
                    |   |
                    CN  CH₃
```

Zur Darstellung dieser Substanz wurden 6 Grm. Salicylaldehyd mit 2 Grm. Diacetonitril und 6 Grm. Eisessig 15—30 Minuten lang zum Sieden erhitzt; hierbei verlaufen nebeneinander die beiden bereits angeführten Reactionen:

$$HO . C_6H_4 . CHO + 2 C_4H_6N_2 = H_2O + NH_3 + C_{15}H_{13}N_3O \quad \text{und}$$
$$2 HO . CH_4 . CHO + C_4H_6N_2 = 2 H_2O + C_{18}H_{14}N_2O_2.$$

Die Dauer und Geschwindigkeit der Erwärmung scheint das Mengenverhältniss der beiden Reactionsprodukte nicht wesentlich zu beeinflussen. Die Trennung der Verbindungen $C_{15}H_{13}N_3O$ und $C_{18}H_{14}N_2O_2$ gelingt leicht mittelst Umkrystallisation aus absolutem Alkohol. Beim Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung fällt der grössere Theil der in Lösung gegangenen Substanzmenge in Gestalt hellbrauner feiner Nadeln aus ($C_{18}H_{14}N_2O_2$), die nach weiterer Reinigung (Umkrystallisation aus Alkohol) zwischen 177° und 180° schmelzen; beim Einengen der citronengelben Mutterlaugen krystallisiren schwach citronengelb gefärbte Prismen aus, die erst oberhalb 200° schmelzen und die nach der Formel $C_{15}H_{13}N_3O$ zusammengesetzt sind. Diese letztgenannte Substanz ist also das in der Ueberschrift angeführte Pyridinderivat. Zur Analyse wurde dasselbe noch mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Analysenergebnisse:

1. 0,1106 Grm. Subst. gaben 0,2912 Grm. CO_2 u. 0,0541 Grm. H_2O.
2. 0,1339 Grm. Subst. gaben 0,3505 Grm. CO_2 u. 0,0642 Grm. H_2O.
3. 0,1398 Grm. Subst. gaben bei 11° u. 769 Mm. 19,4 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	71,71	71,98	71,56 %	—
H	5,18	5,45	5,34 „	—
N	16,73	—	—	16,89 %.

Die Verbindung $C_{15}H_{18}N_3O$ ist so gut wie unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, Chloroform, Eisessig, wässrigem Ammoniak, verdünnter Schwefelsäure, schwer löslich in siedendem Benzol und kaltem Aethyl- und Methylalkohol, aber leicht löslich in letzteren beiden bei Siedetemperatur. In schwach verunreinigtem Zustande löst sie sich schnell in siedendem Aethylalkohol, während selbst kleine Mengen (0,5—1,0 Grm.) der analysenreinen, gut zerkleinerten Substanz sich erst nach ein- bis zweistündigem Kochen in allerdings wenig absolutem Alkohol vollkommen klar lösen. Eine derart bereitete Lösung ist meist nur unter Anwendung von Gewaltmitteln (Reiben mit dem Glasstabe, starke Abkühlung, Einwerfen fertiger Krystalle etc.) zum Krystallisiren zu bringen. Die analysenreine Sustanz ist fast rein weiss (mikroskopische, durchsichtige, anscheinend vierseitige Prismen), fängt bei 230°—240° an gelb zu werden und schmilzt unscharf zwischen 265° und 270° unter Schwärzung; sie verändert sich nicht bei längerer Erwärmung auf 105°.

Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$.

Die oben bereits erwähnte Substanz vom Schmelzp. 177° bis 180°, die Hauptmenge des Reactionsproduktes, entspricht in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{18}H_{14}N_2O_2$ und ist daher wahrscheinlich nach folgender, oben bereits angeführten Gleichung entstanden:

$$2HO.C_6H_4.CHO + C_4H_6N_2 = 2H_2O + C_{18}H_{14}N_2O_2.$$

Zur Reindarstellung dieser Substanz eignet sich folgendes Verfahren: man lässt eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Diacetonitril, die mit der berechneten Menge Salicylaldehyd versetzt ist, mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen. Hierbei scheint nur die Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$ zu entstehen; Condensationsprodukte anderer Zusammensetzung konnten bisher nicht nachgewiesen werden. Die Lösung färbt sich allmählich gelb und scheidet im Verlaufe mehrerer Tage einen krystallinischen Niederschlag aus, welcher am besten und schnellsten auf folgende Weise gereinigt wird: man kocht den abfiltrirten und gewaschenen Niederschlag mit etwa $^1/_4$—$^1/_8$ der zur klaren Lösung bei Siedetemperatur nothwendigen Alkoholmenge längere Zeit aus, filtrirt im Dampftrichter die

heissgesättigte Lösung vom ungelösten Rückstande ab, kocht diesen Rückstand wiederum mit wenig Alkohol aus, filtrirt ab, und wiederholt dies Verfahren, bis kein Rückstand mehr zurückbleibt; die einzelnen Fractionen lässt man getrennt von einander krystallisiren; die bei den ersten Fractionen ausfallenden Nadeln sind meist gelblich gefärbt, bei den letzten rein weiss.

Lässt man Salicylaldehyd auf Diacetonitril direct ohne Lösungsmittel einwirken, so erstarrt zwar der ganze Ansatz zu einer gelben, etwas verschmierten Masse, jedoch nur langsam; die Reinigung des so dargestellten Rohproduktes ist umständlicher und verlustreicher als bei dem oben beschriebenen Verfahren. Die bei 110° getrocknete analysenreine Substanz schmilzt bei 179°—180° und ist leicht löslich in kaltem und siedendem Benzol, weniger leicht in siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem.

Analysenergebnisse:

1. 0,1324 Grm. Subst. gaben 0,3611 Grm. CO_2 u. 0,0578 Grm. H_2O.
2. 0,1531 Grm. Subst. gaben 0,4175 Grm. CO_2 u. 0,0661 Grm. H_2O.
3. 0,2321 Grm. Subst. gaben bei 12,5° u. 748 Mm. 18,8 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	74,48	74,56	74,55 %	—
H	4,83	4,86	4,81 „	—
N	9,66	—	—	9,40 %.

Betreffs der Constitution der Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$ konnten bisher noch keine hinreichend sicheren Aufschlüsse gewonnen werden. Eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung wird durch Zusatz einer verdünnten alkoholischen Lösung der Substanz $C_{18}H_{14}N_2O_2$ nicht stärker gefärbt (schwach violett-rosa) als durch Zusatz von Alkohol allein; demnach scheint der Sauerstoff der Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$ nicht Aldehydsauerstoff zu sein. Ferner wurde die verdünnte alkoholische Lösung jener Verbindung mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung versetzt; es entstand eine Bräunung, die nur sehr wenig dunkler war, als diejenige, die eine gleiche Anzahl Tropfen Eisenchloridlösung in einer der verwendeten alkoholischen Lösung gleichen Alkoholmenge hervorbrachte.

Mit Essigsäureanhydrid erfolgt nicht Ammoniakabspaltung, sondern es entsteht ein Monoacetylderivat: man erwärmt die Substanz $C_{18}H_{14}N_2O_2$ mit so viel Essigsäureanhydrid, dass bei

Siedetemperatur gerade eine klare Lösung entsteht (auf 1 Grm. $C_{18}H_{14}N_2O_2$ etwa 4 Grm. Essigsäureanhydrid); beim Erkalten fällt das Monoacetylderivat als weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Unzersetzt umkrystallisirbar ist derselbe nur aus wenig siedendem, trocknem Benzol, viel siedendem Ligroïn, ferner fällbar durch Ligroïn und Petroläther aus Chloroform, in welchem sich das Reactionsprodukt schon bei Zimmertemperatur äusserst leicht löst. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde aus einem Gemisch von etwa 4 Volumentheilen Ligroïn und 3 Volumentheilen natriumtrocknem Benzol umkrystallisirt; sie ist schneeweiss und schmilzt bei 170°; geringe Mengen von Vereinigungen scheinen den Schmelzpunkt sehr zu verändern.

Analysenergebnisse:

0,0972 Grm. Subst. gaben 0,2579 Grm. CO_2 u. 0,0416 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{13}N_2O_2.C_2H_3O$:	Gefunden:
C	72,29	72,54 %
H	4,82	4,77 „.

Dieses Monoacetylderivat ist recht unbeständig: schon durch siedenden Alkohol wird aus demselben die Acetylgruppe leicht abgespalten; schon nach der zweiten Umkrystallisation aus Alkohol ist das Ausgangsmaterial ($C_{18}H_{14}N_2O_2$) fast vollkommen regenerirt, wie Schmelzpunkt und Analyse zeigen.

0,1377 Grm. Subst. gaben 0,3735 Grm. CO_2 u. 0,0592 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{13}N_2O_2.C_2H_3O$:
C	74,48	74,16	72,29 %
H	4,83	4,79	4,82 „
Schmelzp.:	179°—180°	176°—180°	170°.

Eine Substanz anderer Zusammensetzung, die aber gegen siedenden Alkohol ganz dasselbe Verhalten zeigt, wie das Monoacetylderivat der Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$, erhält man, wenn man die Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$ in Eisessiglösung mit conc. wässriger Salzsäure längere Zeit kocht. Zunächst färbt sich die Lösung gelb; hält man sie dann noch einige Zeit im Sieden, so fallen Nadeln aus, die manchmal fast weiss, manchmal orangegelb gefärbt sind. In den essig-salzsauren Mutterlaugen ist kein Ammoniak nachweisbar. Das auf Thon getrocknete Rohprodukt schmilzt unscharf zwischen 197° und 216°: die Hauptmenge schmilzt bei 208°, bei 215° beginnt Gasentwicklung. Das Rohprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisirt, abgesaugt, mit wenig

Eisessig gewaschen, 2 Stunden lang bei 95° und 2 Tage lang im Exsiccator über festem Kalihydrat getrocknet. Die in diesem Zustande zur Analyse benutzte Substanz schmilzt bei 209°—211° unter Gasentwicklung; im Verlaufe eines Tages (zwischen der ersten und zweiten Analyse) bekam die vorher citronengelbe Sustanz einen bräunlichen Anflug. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol fällt der Schmelzp. auf 176°—179° (hellgelbe, fast weisse Madeln); die alkoholischen Mutterlaugen riechen stark nach Essigester; durch die Umkrystallisation aus Alkohol ist also offenbar unter Verseifung der Acetylgruppen das Ausgangsmaterial $C_{18}H_{14}N_2O_2$ regenerirt worden. Die in essig-salzsaurer Lösung dargestellte Substanz ist schwer löslich in kaltem und siedendem Chloroform und Aether; in Benzol löst sich das citronengelbe Produkt in der Hitze zu einer farblosen Lösung, die beim Erkalten sich citronengelb färbt und dann trübt, ohne hierbei nennenswerthe Substanzmengen auszuscheiden.

Analysenergebnisse:

1. 0,1882 Grm. Subst. gaben 0,4726 Grm. CO_2 u. 0,0819 Grm. H_2O.
2. 0,1295 Grm. Subst. gaben 0,3270 Grm. CO_2 u. 0,0536 Grm. H_2O.

Gefunden:

	1.	2.
C	68,65	69,03 %
H	4,85	4,61 „.

Die Stickstoffbestimmung verunglückte und die noch zur Verfügung stehende Substanzmenge genügte nur zu einem qualitativen Stickstoffnachweis. Da durch siedenden Alkohol die Substanz $C_{18}H_{14}N_2O_2$ regenerirt wird, so ist es wahrscheinlich, dass das analysirte Produkt ein Polyacetylderivat der Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$ ist. In der folgenden Tab. ist die Zusammensetzung verschiedener derartiger Acetylverbindungen zusammengestellt:

	C	H	N
$C_{18}H_{14}N_2O_2$ . . .	74,48	4,83	9,66
Monoacetylderivat .	72,29	4,82	8,43
Diacetylderivat . .	70,59	4,81	7,49
Triacetylderivat . .	69,23	4,81	6,78
Tetraacetylderivat .	68,12	4,80	6,11

Es ist daher nicht unmöglich, dass die analysirte Substanz ein Triacetylderivat der Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$ ist. Auffallend ist, dass das Monoacetylderivat schneeweiss ist und dieses vermeintliche Triacetylderivat citronengelb.

Mittheilung aus dem Erdmann'schen Privat-laboratorium in Halle a. S.

Zur Kenntniss des Nelkenöles;

von

E. Erdmann.

1. Verhalten des Nelkenöles gegen Kalilauge.

Gelegentlich der Darstellung von Caryophyllen machte ich die Beobachtung, dass das Oel, welches bei Behandlung von Nelkenöl mit kalter oder lauwarmer Kalilauge zurückbleibt, sauerstoffhaltig ist. Die Siedetemperatur dieser von Eugenol befreiten Nelkenölbestandtheile, welche im Folgenden kurz als „Echappés" bezeichnet werden, ist ebenso wenig constant als die des Nelkenöles, das spec. Gew. ist niedriger; Zusatz von conc. Kalilauge bewirkt theilweise krystallinische Erstarrung.

Wird die Behandlung mit Kalilauge wiederholt, so sinkt das spec. Gew. weiter, der Siedepunkt nähert sich dem des reinen Caryophyllens, aber auch durch längeres Schütteln mit conc. wässriger Kalilauge wird das Oel nicht sauerstofffrei. Letzteres tritt ein bei kurzer Behandlung mit alkoholischem Kali.

Nelkenstielöl zeigte diese Erscheinung nicht; mit verdünnter, wässriger Kalilauge behandelt, hinterliess es nur Sesquiterpen.

Versuch a). 125 Grm. Nelkenöl A, bezogen von der Firma Schimmel u. Co., dessen spec. Gew. 1,0519 bei 20,5° und dessen Siedetemperatur bei 8 Mm. Druck nach wenigen Tropfen Vorlauf 123°—145°[1]) war, wurden im Scheidetrichter mit einer 50° warmen Lösung von 45 Grm. Aetzkali in 900 Ccm. Wasser geschüttelt. Nach ca. $^1/_4$ stündigem Absetzen wurde die alkalische Lauge abgelassen und das mit etwas Aether verdünnte Oel so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das

[1]) Alle Temperaturangaben in dieser Arbeit sind mit dem aus 7 Instrumenten bestehenden Geissler'schen Normalthermometersatz nach Graebe-Anschütz bestimmt worden.

Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirte. Der Aether wurde verdunstet, das Oel im Vacuum destillirt. Siedep. 125°—150°. Spec. Gew. 0,9895 bei 21°.

Nach wiederholter Behandlung mit conc. Kalilauge (1:2 und 1:1) sank das spec. Gew. auf 0,9086 bei 18°. Es wurde analysirt.

0,4220 Grm. des trocknen Oeles gaben 1,2415 Grm. CO_2 und 0,4300 Grm. H_2O.

	Gefunden:
C	80,28 %
H	11,40 „ .

Das Oel enthielt also noch 8,3% Sauerstoff.

Versuch b). 155 Grm. eines anderen Nelkenöles B, dessen Gehalt an Eugenol, nach H. Thoms[1]) bestimmt, 82,8% betrug, wurden in gleicher Weise mit einer 55° warmen Lösung von 55 Grm. Aetzkali in 1 Lit. Wasser behandelt. Die gewaschenen und getrockneten Echappés betrugen 30,2 Grm. = 19,5% des Nelkenöles. Spec. Gew. 0,9759 bei 15°.

Die Behandlung mit 5procent. wässriger Kalilauge wurde noch zwei Mal wiederholt, das spec. Gew. sank dadurch auf 0,9255, bezw. 0,9197 bei 17°. Das Oel erwies sich ebenfalls als sauerstoffhaltig.

Versuch c). 155 Grm. Nelkenöl aus Stielen wurden mit einer lauwarmen Lösung von 55 Grm. Aetzkali in 1 Lit. Wasser genau so behandelt wie das Nelkenöl in Versuch b). Das nach einmaliger Behandlung mit Alkali zurückbleibende, gewaschene Oel bestand aus Sesquiterpen vom spec. Gew. 0,9050 bei 18,5° und dem Siedep. 123°—125° bei 13—14 Mm. Druck.

2. Verhalten der Echappés gegen alkoholische Kalilauge; Essigsäure im Nelkenöl.

10 Grm. Echappés aus Nelkenöl wurden mit 10 Ccm. Kalilauge (1:1) und 20 Ccm. Alkohol geschüttelt. Die Flüssigkeit erwärmt sich spontan um 12°; es wurde ½ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, dann mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe nimmt das Terpen auf, während die alkalische Flüssigkeit noch zwei Substanzen

[1]) Verhandl. der Gesellsch. deutscher Naturforscher und Aerzte 1892, S. 184.

gelöst enthält; die eine derselben fällt beim Ansäuern mit Schwefelsäure als Oel aus: es ist Eugenol, welches durch Extraction mit Aether isolirt und durch Darstellung seiner Benzoylverbindung vom Schmelzp. 69°—70° identificirt wurde; die andere ist eine flüchtige Säure. Sie wurde durch Destillation der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit Wasserdampf und Ueberführung in ihr Barytsalz isolirt und liess sich, aus dem trocknen Salze in Freiheit gesetzt, schon durch Geruch und Verhalten gegen Alkohol und Schwefelsäure leicht als Essigsäure erkennen. Dies wurde bestätigt durch Darstellung und Analyse des Silbersalzes.

0,2117 Grm. exsiccatortrockne Krystalle verloren bei 85° nicht an Gewicht und gaben 0,1360 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag = 165,7$:	Gefunden:
Ag	64,64	64,24 %.

Ameisensäure, auf welche noch besonders geprüft wurde, war nicht vorhanden. Eine bei Darstellung des Silbersalzes leicht eintretende Abscheidung von Silber wird durch Spuren von Eugenol hervorgerufen, da dieses Phenol eine neutrale oder ammoniakalische Silberlösung sehr stark reducirt.

Um zu entscheiden, ob die Essigsäure ein Bestandtheil der niedrig siedenden oder der höher siedenden Fractionen des Nelkenöles ist, wurden 100 Grm. Nelkenöl durch Destillation im Vacuum in zwei ungefähr gleiche Theile zerlegt, ein niedrig siedendes Destillat und einen höher siedenden Rückstand. In beiden Theilen wurde die Essigsäure folgendermassen bestimmt: Eine genau abgewogene Menge von ca. 20 Grm. Oel wurde mit einer Lösung von 20 Grm. Aetzkali in 20 Ccm. Wasser und 200 Ccm. Alkohol 1 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht; dann wurde durch Einleiten von Kohlensäure das Eugenol in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand wurde mit Schwefelsäure angesäuert, die flüchtige Säure abdestillirt, solange als das Destillat noch sauer reagirte und das letztere dann mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge und Phenolphtaleïn als Indicator titrirt. Die so ermittelte Essigsäure entsprach, auf 100 Grm. Nelkenöl berechnet,

bei dem niedriger siedenden Destillat 25,1 Ccm. Normalnatronlauge,

bei dem hochsiedenden Rückstand 58,9 Ccm. Normalnatronlauge.

Es war hieraus ersichtlich, dass die Acetverbindungen sich — mindestens der Hauptsache nach — in den hochsiedenden Fractionen des Nelkenöles befinden.

3. Caryophyllen.

Das Terpen, welches nach Verseifung des Nelkenöles mit alkoholischem Kali durch Zusatz von Wasser und Ausschütteln mit Aether aus der alkalischen Lösung gewonnen wird, erwies sich als reines Caryophyllen. Der Siedepunkt dieses Sesquiterpens wurde bei 13 Mm. Druck zu 123°—124° gefunden; ein anderes Präparat siedete unter 9 Mm. Druck bei 119°—120°; unter Atmosphärendruck, bei 752 Mm., war der Siedep. 258° bis 259°. Das spec. Gew. wurde zu 0,9038 bei 24° bestimmt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3507 Grm. gaben 1,1275 Grm. CO_2 u. 0,3625 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{24}$ = 202,8:	Gefunden:
C	88,17	87,74 %
H	11,84	11,57 „ .

Um also reines Caryophyllen aus Nelkenöl zu erhalten, hat man das letztere nur mit alkoholischer Kalilauge zu verseifen und dann den Kohlenwasserstoff vom Phenol zu scheiden.

4. Aceteugenol.

Durch den oben geschilderten Befund war die Anwesenheit von Aceteugenol im Nelkenöl sehr wahrscheinlich geworden. Um den Nachweis sicher zu führen, wurde diese bereits von Tiemann und Nagai[1]) kurz beschriebene Substanz aus reinem Eugenol hergestellt. Das hierzu verwendete Eugenol wurde aus umkrystallisirtem Benzoyleugenol vom Schmelzp. 69° durch Verseifung mit alkoholischem Kali in der Kälte gewonnen; der Siedepunkt dieses reinen Eugenols war 123° bei 12—13 Mm. Druck, 252° bei 749,5 Mm. Druck. Nach den am meisten verbreiteten neueren Handbüchern siedet Eugenol unter Atmosphärendruck bei 247,5°[2]), wohl nach Wasser-

---

[1]) Ber. 10, 201.

[2]) Schmidt, Pharmaceut. Chemie, 3. Aufl. 2, 1124; Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, 3. Aufl. 2, 973.

mann's Angabe[1]); hingegen giebt Dammer[2]) den Siedepunkt zu 253° an, die Commision des deutschen Apothekervereins[3]) zu 253°—254°. H. Thoms[4]) fand, dass reines Eugenol im Kohlensäurestrome bei 246° überging.

Ich habe wiederholt Eugenol aus reinem, mehrfach umkrystallisirten Benzoyleugenol abgeschieden und den Siedepunkt mit Geissler's Normalthermometer (ganz im Dampf) unter gewöhnlichem Druck stets völlig constant zu 252° bestimmt. Der Siedepunkt lässt sich im Kohlensäurestrom nicht feststellen, da ein solcher die heissen Dämpfe mit sich fortreisst, bevor sie Siedetemperatur erlangt haben; selbst ein ganz schwacher Gasstrom kühlt die Temperatur um mehrere Grade ab, durch einen stärkeren lässt sich die scheinbare Siedetemperatur des Eugenols leicht unter 240° herunterdrücken. Uebrigens ist ein indifferenter Gasstrom überflüssig. Auch unter gewöhnlichen Verhältnissen destillirt Eugenol bei Atmosphärendruck ohne merkliche Zersetzung als wasserhelle Flüssigkeit.

Reines Eugenol reagirt auf ein mit essigsaurem β-Naphtylamin getränktes Fliesspapier mit gelber Farbe; blaurothe Reaction deutet auf Verunreinigung durch Furfurol (s. S. 155).

Durch 3- bis 4stündiges Kochen mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid wird Eugenol glatt in Aceteugenol übergeführt. Man erhält letzteres durch Destillation im Vacuum nach Verflüchtigung der Essigsäure als eine wasserhelle Flüssigkeit, welche beim Erkalten von selbst zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle wurden zwischen Fliesspapier gepresst, mit Wasser gewaschen, um die letzten Spuren von Essigsäure zu entfernen und dann nochmals im Vacuum destillirt. Auch unter Atmosphärendruck lässt sich die Substanz ohne merkliche Zersetzung destilliren. Siedep. bei $8^1/_2$ Mm. Druck 145°—146°; bei 752 Mm. Druck 281°—282° (nicht 270°, wie Tiemann (a. a. O.) angiebt). Spec. Gew. 1,0842 bei 15° (im unterkühlten Zustande).

Aceteugenol ist mit Wasserdämpfen flüchtig und krystallisirt aus Alkohol in grossen, rhombischen Tafeln vom Schmelz-

---

[1]) Ann. Chem. 179, 370.

[2]) Chem. Handwörterbuch, 2. Aufl. (1892) Artikel „Nelkensäure".

[3]) Jahresber. der Pharmacie 1893, 462.

[4]) A. a. O.

punkt 29°; es hat einen fein gewürzhaften, aber nur schwachen Geruch.

Als die mit verdünnter Kalilauge aus Nelkenöl gewonnenen Echappés im Vacuum (12 Mm. Druck) bis 140° abdestillirt wurden, erstarrte der Rückstand, nachdem er auf 0° abgekühlt und mit einem Krystallsplitterchen reinen Aceteugenols versetzt worden war, zu Krystallen; dieselben schmolzen, auf Thon abgesaugt, bei 29°—30° und verhielten sich auch sonst wie Aceteugenol. Beim Verbrennen gaben diese Krystalle folgende Zahlen:

0,3590 Grm. gaben 0,9115 Grm. CO_2 u. 0,2165 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3 = 204,7$:	Gefunden:
C	69,88	69,29 %
H	6,84	6,75 „ .

Mit conc. Natronlauge gekocht, zerfielen die Krystalle in essigsaures Natrium und Eugenolnatrium, welches sich als weisse Krystallmasse ausscheidet.

Hiermit ist die Anwesenheit von Aceteugenol im Nelkenöl erwiesen und der Umstand aufgeklärt, weshalb die in verdünnter Kalilauge unlöslichen Bestandtheile des Nelkenöles sauerstoffhaltig sind, und weshalb diese sowohl wie das Nelkenöl selbst auch im Vacuum eine so wenig constante Siedetemperatur haben. Letzterer Umstand ist nicht begründet in dem Gehalt an Caryophyllen. Denn wenn auch unter Atmosphärendruck der Siedepunkt von Caryophyllen 7° höher liegt als der des Eugenols, so ist doch die Tension beider Substanzen bei 123° annähernd gleich; dies ist ihr gemeinsamer Siedepunkt bei einem Drucke von 13 Mm., aber in Folge der Anwesenheit des hochsiedenden Aceteugenols sieden die Echappés bei diesem Drucke in weiten Grenzen, zwischen 125°—150°.

5. Zur Eugenolbestimmung nach H. Thoms.

H. Thoms[1]) hat eine Methode zur Werthbestimmung von Nelkenöl angegeben, welche darauf beruht, das Eugenol in Benzoyleugenol überzuführen und als solches quantitativ zu bestimmen. Diese Methode geht von der Voraussetzung aus, dass das Eugenol im Nelkenöl nur im freien, unverestertem Zustande vorhanden sei, eine Voraussetzung, die, wie im Vorher-

[1]) Verhandl. der Gesellsch. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1891, 181.

gehenden gezeigt wurde, nicht ganz zutrifft. Es fragt sich zunächst, wird das Aceteugenol bei dieser Methode mitbestimmt, oder nicht?

Um diese Frage zu entscheiden, wurde das Verhalten des Aceteugenols gegen Alkalien geprüft.

6 Grm. reines Aceteugenol wurden mit einer 40° warmen 5procent. Kalilauge (2 Grm. Aetzkali in 40 Ccm. Wasser) geschüttelt; nach einer halben Stunde wurde das Oel mit Aether extrahirt. Nach Verdunsten des Aethers und Trocknen im Vacuum betrug die Menge des so wieder gewonnenen Aceteugenols 4,6 Grm.; die alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf behandelt; mit den sauer reagirenden Wasserdämpfen geht Eugenol über. Die Essigsäure wurde im Destillate durch Titriren bestimmt; die gefundene Menge entsprach 1,5 Grm. Aceteugenol.

Mit verdünnter lauwarmer Kalilauge erfolgt also die Verseifung von Aceteugenol, wie nach den am Anfang der Arbeit beschriebenen Versuchen zu erwarten war, nur langsam und unvollständig. Mit sehr conc. Kalilauge (1 : 1) tritt bei einer Temperatur von 60° schnelle Verseifung ein, während bei gewöhnlicher Temperatur erst nach stundenlanger Einwirkung und häufigem Umschütteln die Spaltung erfolgt. Mit Natronlauge von 22° Bé. ist Erwärmen im kochenden Wasserbade erforderlich; mit alkoholischem Kali erfolgt die Verseifung auch in der Kälte fast augenblicklich, das Aceteugenol löst sich unter Gelbfärbung auf und nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Eugenolkalium, welcher sich beim Schütteln mit Wasser löst: die Lösung riecht nach Essigäther.

Da es immerhin noch möglich war, dass unter der gleichzeitigen Einwirkung von Natronlauge und Benzoylchlorid eine glatte Ueberführung von Acetyleugenol in Benzoyleugenol auch bei niedriger Temperatur statt hatte, so wurden 5 Grm. reines Aceteugenol nach der Methode von Thoms behandelt. Beim Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid fand eine Erwärmung auf 55° statt (durch Zersetzung des Benzoylchlorids); nachdem die Temperatur wieder gesunken war, wurde Wasser zugesetzt; das ausgeschiedene Oel liess auch bei langem Stehen kein Benzoyleugenol auskrystallisiren.

Aus den Versuchen lässt sich der Schluss ziehen, dass das vorhandene Aceteugenol bei der Bestimmung von Thoms, bei welcher die Temperatur durch spontane Erwärmung auf etwa 60° steigt, nicht oder nur zum kleinen Theile mitbestimmt wird. Es liess sich daher erwarten, dass die nach dieser Methode bestimmten Werthe etwas höher ausfallen würden, wenn das Nelkenöl zuvor verseift wird. Dies ist in der That der Fall.

Zu dem Zweck kann die Verseifung nicht mit alkoholischem Kali bewerkstelligt werden, da Anwesenheit von Alkohol auch in starker Verdünnung die nachfolgende Bestimmung als Benzoyleugenol unmöglich machen würde wegen der Bildung von Benzoësäureäthylester. Zur Verseifung des Aceteugenols genügt es, mit Natronlauge von 22° Bé. 3 Minuten lang auf 100° zu erhitzen. Zur Controlle wurde auf diese Weise eine Bestimmung mit reinem Aceteugenol ausgeführt.

5,1920 Grm. Aceteugenol wurden 3 Minuten lang mit überschüssiger Natronlauge von 22° Bé. auf 100° erwärmt. Ein plötzliches Aufwallen und Lösen zeigt die Verseifung an. In der erkalteten Flüssigkeit wurde das Eugenol nach Thoms bestimmt. Erhalten wurden 6,787 Grm. Benzoyleugenol (corr.)

	Berechnet:	Gefunden:
Eugenol	79,61	79,99 %.

Es wurden nun verschiedene Nelkenöle des Handels in der Weise untersucht, dass einmal das freie Eugenol nach Thoms und sodann das Gesammteugenol nach erfolgter Verseifung bestimmt wurde.

Zur Verseifung wurden jedesmal die zur Bestimmung abgewogenen 5 Grm. Nelkenöl mit 11 Grm. Natronlauge von 29 % NaHO 3 Minuten lang über freier Flamme auf 100° erhitzt, dann mit 10 Ccm. destillirtem Wasser versetzt und weiter nach Thoms behandelt. Das aus Alkohol krystallisirte Benzoyleugenol wurde der Einfachheit halber nicht auf gewogenem Filter bestimmt, sondern mit der Saugpumpe gut abgesogen und mit einem Spatel vom Filter in einen Platintiegel gebracht und bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet. Die Ueberführung der Krystallmasse vom Filter in den Tiegel lässt sich leicht und ohne Verlust vollziehen, wenn man die gehärteten Filter von Schleicher und Schüll ver-

wendet. Bei drei verschiedenen Nelkenölen ergaben sich folgende Zahlen:

	nach H. Thoms:	Gesammteugenol:
Nelkenöl A. . . .	83,9 %	85,68 %
Nelkenöl B. . . .	82,97 „ 82,77 „	84,84 „
Nelkenöl C. . . .	80,2 „	81,9 „.

In den von mir untersuchten Nelkenölen wurden also 1,7 %—2 % mehr Eugenol gefunden bei vorangegangener Verseifung. Dies entspricht einem Gehalte von 2,1 %—2,6 % Eugenolacetat. Der folgende Versuch steht hiermit in ziemlich guter Uebereinstimmung:

100 Grm. Nelkenöl B, mit 4 procent. Kalilauge in der Kälte durchgeschüttelt, hinterliessen 14,3 Grm. Echappés; als letztere bei $9^1/_2$ Mm. Druck bis 132° abdestillirt wurden, blieb ein höher siedender Rückstand von 3 Grm., welcher mit einem Krystallsplitterchen Aceteugenol versetzt, zu fester Krystallmasse erstarrte.

In einem von mir untersuchten Nelkenöl aus Stielen fand sich — wie schon aus Versuch c (S. 144) hervorgeht — kein Aceteugenol; nach Behandlung dieses Oeles mit alkoholischer Kalilauge war keine Spur von Essigsäure nachweisbar. Man darf wohl allgemein annehmen, dass hierin ein Unterschied zwischen Nelkenöl und Nelkenstielöl liegt. Thoms ist der hohe Eugenolgehalt des Nelkenstielöles bei einem verhältnissmässig niedrigen spec. Gew. aufgefallen. Er sagt darüber (a. a. O.): „Auffallen muss der hohe Eugenolgehalt des aus Stielen destillirten Nelkenöles, trotzdem das spec. Gew. desselben meist ein niedriges ist. . . . Wahrscheinlich enthält das Nelkenöl ausser Eugenol und dem Sesquiterpen noch einen dritten Körper, denn anders könnte man sich die Schwankungen zwischen spec. Gew. und Eugenolgehalt nicht erklären." — Die Erklärung scheint mir durch die beschriebenen Versuche gegeben: Aceteugenol, dessen spec. Gew. dasjenige des Eugenols noch beträchtlich übertrifft, ist eben jener Körper, den Thoms bereits vermuthet hat.

6. Anwesenheit einer Salicylsäureverbindung im Nelkenöl.

Verseift man eine gewogene Menge Nelkenöl mit alkoholischer Kalilauge von bestimmtem Gehalt und titrirt nach einer Stunde das freie Alkali mit Normalsalzsäure und mit Lackmus als Indicator zurück, so findet man, dass ein erheblich grösserer Theil des Alkalis gebunden worden ist, als dem in obiger Weise bestimmten Aceteugenol entspricht. Für Nelkenöl B z. B. ergab der Versuch einen Verbrauch an Normalalkali, welcher einem Gehalt von 8,2 % Eugenolacetat entsprechen würde; eine andere Bestimmung für Nelkenöl C, bei welcher nach Verseifung und Entfernung des Eugenols die flüchtige Säure abdestillirt und im Destillat titrirt wurde, ergab sogar einen Verbrauch von 51,3 % Normalnatronlauge auf 100 Grm. Nelkenöl, was einem Gehalt von 10,5 % Eugenolacetat gleich käme.

Wenn man nun auch annehmen mag, dass der für Nelkenöl B gefundene Gehalt von 2,6 % Eugenolacetat zu niedrig ist, weil bei der Bestimmung nach Thoms ein gewisser Procentsatz des vorhandenen Eugenolacetats verseift werden wird, so muss doch diese grosse Differenz ihre Ursache noch in der Gegenwart von anderen in dem Nelkenöl vorhandenen Substanzen haben. Und in der That ist Essigsäure nicht die einzige Säure, welche nach Behandlung des Nelkenöles mit Alkalien nachweisbar wird; es findet sich darin auch Salicylsäure.

Das Vorkommnn von Salicylsäure im Nelkenöl ist bereits vor langer Zeit von Scheuch[1]) behauptet, dann aber von Wassermann[2]) bestritten worden. Ich kann die Angabe von Scheuch, welche ganz in Vergessenheit gerathen zu sein scheint, für die von mir untersuchten Nelkenöle aus Nelken durchaus bestätigen.

Wird Nelkenöl mit Wasser oder mit kalter Sodalösung geschüttelt, so lässt sich aus der wässrigen oder mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit durch Aether zwar nichts ausziehen, was mit Eisenchlorid die Salicylsäurereaction giebt.

---

[1]) Ann. Chem. 125, 14. [2]) Das. 179, 369.

Nach der Verseifung jedoch, welche in diesem Falle schon beim Kochen mit Sodalösung erfolgt, ist ohne Schwierigkeit Salicylsäure nachzuweisen. Einer der betreffenden Versuche sei ausführlicher wiedergegeben.

200 Grm. Nelkenöl wurden mit 100 Ccm. 10procent. Sodalösung in einem Glaskolben unter gleichzeitigem Einleiten von Dampf kräftig $^1/_4$ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Die gelblich gefärbte alkalische Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten als obere Schicht im Scheidetrichter vom Oele getrennt und zur vollständigen Entfernung des Oeles mit Aether ausgeschüttelt. Sodann wurde mit Schwefelsäure angesäuert. Durch Aether wurde nunmehr eine bräunliche Substanz extrahirt, welche die Salicylsäurereaction mit Eisenchlorid stark gab. Durch fractionirte Destillation mit Wasserdampf und erneutes Ausschütteln der Destillate mit Aether wurde neben Essigsäure eine feste Säure gewonnen, welche aus heissem Wasser in langen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 152°—153° krystallisirte und zwischen Uhrgläsern sublimirte. Die wässrige Lösung der Krystalle gab mit Eisenchlorid intensive Violettfärbung, auf Zusatz von Bromwasser einen krystallinischen, gelblichen, bei 120° schmelzenden Niederschlag von Tribromphenolbrom, mit Tetrazodiphenyl und Natronlauge einen gelben Farbstoff, welcher sich auf Baumwolle direct fixiren liess (Chrysaminreaction). Die Identität mit Salicylsäure kann daher keinem Zweifel unterliegen.

Fragt man sich, in welcher Verbindung die Salicylsäure im Nelkenöl vorhanden ist, so deutet der Umstand, dass weder Wasser noch kalte Sodalösung noch auch kalte, verdünnte Kalilauge dem Nelkenöl Salicylsäure, bezw. ein Derivat derselben entzieht, welches die bekannte Reaction mit Eisenchlorid gäbe, darauf hin, dass beide vertretbaren Wasserstoffatome der Salicylsäure ersetzt sind.

Wenn auch die Thatsache, dass beim Kochen mit Sodalösung gleichzeitig mit Salicylsäure Essigsäure auftritt, keine Beweiskraft hat, denn Aceteugenol wird, wie ein directer Versuch ergab, beim Kochen mit Sodalösung auch ein wenig zersetzt, so wird es doch hierdurch jedenfalls nicht unwahrscheinlicher, dass die Hydroxylgruppe der Salicylsäure durch Acetyl besetzt ist. Die Ester der Acetylsalicylsäure geben natürlich

keine Reaction mit Eisenchlorid. Den Methylester habe ich dargestellt; er lässt sich leicht erhalten durch Kochen von Salicylsäuremethylester mit Essigsäureanhydrid. Er ist fast geruchlos, löst sich leicht in Alkohol, wenig in heissem Wasser und krystallisirt aus ersterem Lösungsmittel beim Verdunsten in grossen, durchsichtigen Krystallen vom Schmelzp. 48,5°. Diese Substanz giebt keine Reaction mit Eisenchlorid. Sobald die Krystalle aber mit Sodalösung gekocht werden, tritt intensiver Geruch nach Salicylsäuremethylester auf; das Oel erstarrt nicht mehr beim Erkalten und giebt jetzt die violette Reaction mit Eisenchlorid.

Nun habe ich zwar im Nelkenöl nach dem Kochen mit Soda Salicylsäuremethylester nicht nachweisen können; es ist aber wohl statthaft, die Vermuthung aufzustellen, dass die Acetsalicylsäure an Eugenol gebunden ist, ebenso wie die Essigsäure im Aceteugenol. Der Acetsalicylsäureester des Eugenols würde beim Kochen mit Soda in Essigsäure, Salicylsäure und Eugenol zerfallen.

Die Menge der im Nelkenöl vorhandenen Salicylsäure ist übrigens nur gering im Vergleich zu der bei vollständiger Verseifung in sehr erheblicher Menge auftretenden Essigsäure.

7. Andere im Nelkenöl vorhandene Substanzen; Nachweis von Furfurol.

Die im Vorstehenden nachgewiesenen Bestandtheile des Nelkenöles sind, wenn ihr Vorkommen auch charakteristisch für dies Oel ist, doch für den Geruch von geringer Bedeutung. Der specielle Geruch des Nelkenöles, durch den es sich von einem Gemische aus Eugenol und Caryophyllen unterscheidet, wird hauptsächlich bedingt durch die niedrigst siedenden Antheile, welche bei der Destillation den Vorlauf bilden.

Der Nachweis von Salicylsäure — wahrscheinlich in Form von Acetsalicylsäure — sowie die Beobachtung, dass Nelkenöl bei Behandlung mit heissen Alkalilösungen sich ziemlich intensiv gelb färbt, brachte mich auf den Gedanken, auf Anwesenheit von Acetsalicylaldehyd zu prüfen, welcher denselben Siedepunkt hat wie Eugenol. Ich habe diesen Aldehyd nicht im Nelkenöl gefunden, bin aber bei dieser Gelegenheit auf

einen anderen Aldehyd gestossen, welcher sich im Vorlauf des Nelkenöles findet. Mit der Untersuchung desselben beschäftigt, kam mir der Handelsbericht der Firma Schimmel u. Co. vom April 1897 in die Hände; ich fand in demselben eine Notiz, wonach die Firma Normalamylmethylketon und Furfurol im Vorlauf des Nelkenöles gefunden habe. Der Aldehyd, den ich erhalten hatte, indem ich von je 200 Ccm. Nelkenöl 10 Ccm. mit Colonnenaufsatz abdestillirte und den so gewonnenen Vorlauf weiter fractionirte, erwies sich in der That als Furfurol. Er wurde mit dem Aldehyd der Brenzschleimsäure durch Darstellung des Phenylfurfurazids identificirt. Die mit Phenylhydrazin erhaltene Verbindung $C_6H_5 . N_2H . C_5H_4O$ schmolz bei 95° und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,1358 Grm. gaben 0,3550 Grm. CO_2 und 0,0710 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O = 184,88$:	Gefunden:
C	70,92	71,34 %
H	5,41	5,85 „ .

Der qualitative Nachweis von Furfurol im Nelkenöl lässt sich leicht erbringen mit Hülfe der Xylidinreaction.[1]) Ein Reagenspapier, hergestellt durch Tränken von Filtrirpapier mit einer Mischung von m-Xylidin und Eisessig (oder Anilin und Eisessig) wird durch die Dämpfe des in einem Reagensglas erhitzten Nelkenöles intensiv roth gefärbt. Die Reaction gelingt auch, wenn man einen Tropfen Nelkenöl auf das Anilinacetatpapier bringt.

Eine noch empfindlichere Farbenreaction giebt Furfurol mit einer Lösung von Naphtylamin in Eisessig.[2])

Man löst 5 Grm. β-Naphtylamin in 20 Ccm. Eisessig, giesst einige Tropfen dieser Lösung auf Filtrirpapier und lässt dann einen Tropfen der auf Furfurol zu prüfenden Flüssigkeit darauf fallen. Stärkere Furfurollösungen geben eine sehr intensive blaurothe Färbung; eine verdünnte, wässrige Furfurol-

---

[1]) Schiff, Ber. 20, 540; siehe auch Ann. Chem. 201, 355 u. 239, 349.

[2]) In der Litteratur finden sich hier und da Farbenreactionen des Nelkenöles angegeben, deren Ursache nicht das Eugenol ist, sondern das Furfurol. Dies ist z. B. der Fall bei den meisten der von A. Ihl, Chemikerzeitung 1889, S. 264 und S. 465 beschriebenen Reactionen.

lösung 1:10000 giebt diese Reaction noch stark, erkennbar ist sie selbst noch bei einer Verdünnung 1:100000; im Cigarrenrauch lässt sich Furfurol mit Hülfe dieses Reagenspapieres leicht direct nachweisen.[1]) Mit Nelkenöl sowohl wie mit Nelkenstielöl erhält man die blaurothe Farbenreaction ausserordentlich intensiv, so dass die Anwesenheit von Furfurol keinen Unterschied zwischen dem Oel aus Nelken und dem aus Stielen darstellt.

Da möglicher Weise ein Theil der im Nelkenöl vorhandenen Essigsäure, deren Menge eine ganz befriedigende Erklärung noch nicht gefunden hatte, an Furfurol gebunden sein konnte, so wurden einige Versuche angestellt, um ein Acetat des Furfurols zu erhalten; dieselben waren indessen vergeblich. Weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Kochen am Rückflusskühler, noch endlich bei 9stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180° war ein Additionsprodukt von Furfurol und Essigsäureanhydrid zu erhalten.

Die Anzahl der im Nelkenöl vorkommenden Verbindungen dürfte mit den jetzt bekannten noch nicht erschöpft sein. Schimmel u. Co. geben, wie erwähnt, an, dass im Vorlauf noch Amylmethylketon vorhanden sei; unter den hochsiedenden Bestandtheilen aber ist Eugenol wahrscheinlich nicht das einzige Phenol. Ich fand für das Roheugenol, welches aus Nelkenöl mittelst Kalilauge gewonnen war, unter gewöhnlichem Druck die Siedetemperatur 249°—255°, bei $9^1/_2$ Mm. Druck 120°—124°. Man kann hieraus schliessen, dass eine in so weiten Temperaturgrenzen siedende Substanz nicht einheitlich ist; auch bleibt, wenn man das Eugenol mit Wasserdampf vollständig abtreibt, eine Substanz von phenolartigem Charakter zurück; ihr harziges Aussehen war indes für eine nähere Untersuchung vorläufig nicht einladend.

---

[1]) Auch einige andere Aldehyde geben intensive Farbenreactionen mit essigsaurem Anilin oder Naphtylamin: namentlich Citral eine rothgelbe, Salicylaldehyd und Anisaldehyd eine gelbe; aber auch Eugenol reagirt mit gelber Färbung. Formaldehyd, Propylaldehyd, Valeraldehyd reagiren nur äusserst schwach gelblich, Acetaldehyd und Crotonaldehyd etwas stärker braungelb; ziemlich intensive Gelbfärbung erhält man mit Brenztraubensäure und essigsaurem β-Naphtylamin.

Ueber Nitroketone, Oxyketone, Ketochloride und Ketobromide;

von

Th. Zincke.

Wie ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit W. Schneider gezeigt habe[1]), nimmt das Tetrachlor-p-Kresol beim Behandeln mit Salpetersäure 1 At. Sauerstoff auf und geht in ein p-Oxyketon über. In ganz gleicher Weise verhalten sich Tribrom-m-xylenol und Dibrompseudocumenol, so dass wohl kein Zweifel darüber herrschen kann, dass es sich hier um eine allgemein gültige Reaction handelt. Die entstehenden Verbindungen entsprechen meiner Meinung nach den Formeln:

HO CH$_3$ / Cl Cl / Cl Cl / O ,   HO CH$_3$ / Br Br / Br CH$_3$ / O ,   HO CH$_3$ / Br CH$_3$ / CH$_3$ Br / O ,

es sind eigenartige Oxyketone von chinonartigem Charakter.

In Alkali ist nur die erstere Verbindung löslich, die beiden anderen lösen sich nicht. Das Vorhandensein von Methyl an Stelle von Halogen scheint die sauern Eigenschaften herabzudrücken, doch lässt sich das Vorhandensein von OH in diesen Verbindungen durch Ueberführung derselben in Acetylderivate leicht nachweisen.

Bei der Fortführung dieser Versuche durch Dr. Wiederhold hat sich herausgestellt, dass die Oxyverbindungen secundäre Produkte sind, es entstehen zunächst Nitroketone[2]), welchen die folgenden Formeln zukommen dürften:

NO$_2$ CH$_3$ / Cl Cl / Cl Cl / O ,   NO$_2$ CH$_3$ / Br Br / Br CH$_3$ / O ,   NO$_2$ CH$_3$ / Br CH$_3$ / CH$_3$ Br / O .

[1]) Ber. 28, 3121.

[2]) Die Nitroketone sind inzwischen auch von Auwers bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen über Tribromxylenol und Dibrompseudocumenol erhalten worden. (Ber. 30, 755.)



Beim Kochen mit Essigsäure und ebenso beim Erhitzen für sich gehen die Nitroverbindungen unter Entwicklung rother Stickoxyde in die Oxyketone über.

Bei der Einwirkung von Essigsäure wird es sich wohl nur um Verseifung handeln, während die beim Schmelzen der Nitroketoverbindungen eintretende Reaction complicirt ist; die nitrosen Dämpfe sind chlorhaltig und neben dem Oxyketon entsteht Tetrachlor-p-Kresol und ein tief rother Körper, welcher seinem Verhalten nach ein gechlortes o-Chinon zu sein scheint.

Mit dem Oxyderivat aus Dibrompseudocumenol glaubte ich das von Auwers[1]) durch Einwirkung von Brom auf Pseudocumenol erhaltene „abnorme Dibrompseudocumenolbromid“ vergleichen zu dürfen, ein Vergleich, zu dem jetzt das correspondirende Nitroderivat herangezogen werden müsste. Ich bin der Meinung, dass die Bildung dieses Nitroderivates und jenes Bromids ganz analoge Reactionen sind; in dem einen Fall lagert sich ein Mol. Brom an und dann tritt Bromwasserstoff aus, im andern Fall findet Anlagerung von einem Mol. Salpetersäure und Abspaltung von Wasser statt:

CH_3; Br, CH_3; CH_3, Br; OH + Br|Br = Br CH_3; Br, CH_3; CH_3, Br; Br OH = Br CH_3; Br, CH_3; CH_3, Br; O + HBr,

CH_3; Br, CH_3; CH_3, Br; OH + NO_2|OH = NO_2 CH_3; Br, CH_3; CH_3, Br; HO OH = NO_2 CH_3; Br, CH_3; CH_3, Br; O + HOH.

Meine Erwartung, dass das von Auwers durch Einwirkung von Wasser auf das Bromid erhaltene Oxyderivat identisch mit dem Oxydationsprodukt sein werde, hat sich aber nicht erfüllt. Die Verbindungen zeigen allerdings nahezu den gleichen Schmelzpunkt, sind aber bestimmt verschieden, die

[1] Ber. 28, 2888.

von Auwers erhaltene Verbindung wird ohne Frage der Formel

CH_2OH
Br CH$_3$
CH$_3$ Br
OH

entsprechen; sie ist ein Derivat des p-Oxybenzylalkohols.[1])

An der gegebenen Auffassung für das Dibrompseudocumenolbromid glaubte ich trotzdem festhalten zu sollen; man kann die von Auwers beobachtete ausserordentliche Reactionsfähigkeit ganz gut durch Annahme eines Zwischenproduktes — eines Methylenchinons — erklären, welches durch Abspaltung von Bromwasserstoff entsteht und befähigt ist, andere Moleküle zu addiren, wie z. B. Wasser, Essigsäure, Alkohole, Anilin etc. Der Uebergang in das erwähnte Benzylalkoholderivat würde in den folgenden Formeln seinen Ausdruck finden:

Br CH_3 / Br, CH_3 / CH_3, Br / O, CH_2 / Br, CH_3 / CH_3, Br / O, CH_2OH / Br, CH_3 / CH_3, Br / OH.

In ähnlicher Weise müsste dann auch der umgekehrte Vorgang, die Rückbildung des Bromids aus dem Alkoholderivat durch Einwirkung von Bromwasserstoff gedeutet werden, doch ist diese Deutung schon gezwungener.

Ich habe es natürlich nicht an Versuchen fehlen lassen, die angenommenen Zwischenprodukte zu isoliren, bis jetzt aber ohne Erfolg. Die Versuche sind sowohl mit den Bromiden als auch mit den Oxydationsprodukten angestellt worden. Bei den letzteren gelingt allerdings die Abspaltung von Wasser; es entstehen aber nicht die Methylenchinone, sondern die polymeren Stilbenderivate. Dieselbe Umwandlung erleiden, wie Auwers gezeigt hat, die Benzylalkoholderivate:

---

[1]) Vergl. die Untersuchungen von Auwers u. Baum, Ber. 29, 2329.

HO CH$_3$ / Br, CH$_3$, CH$_3$, Br / O und CH$_2$OH / Br, CH$_3$, CH$_3$, Br / OH geben OH / CH$_3$, Br, Br, CH$_3$ / CH / CH / Br, CH$_3$, CH$_3$, Br / OH.

Ein Beweis für die Nichtexistenz der Methylenchinone ist durch diese Versuche natürlich noch nicht erbracht.

In der Folge hat Auwers seine erste Ansicht[1]) über die Constitution der abnormen Bromide fallen gelassen und sich der meinigen zugewendet, wobei er aber bei einigen Verbindungen zu Schlussfolgerungen kommt, denen ich von Anfang an nicht habe beipflichten können, und die auch mit den Thatsachen in Widerspruch stehen. So giebt Auwers den Acetylderivaten, welche bei der Behandlung jener Bromide mit essigsaurem Natron und Essigsäure entstehen, die Formeln:

C_2H_3OO CH$_3$ / Br, Br, Br, CH$_3$ / O — Xylenolreihe

C_2H_3OO CH$_3$ / Br, CH$_3$, CH$_3$, Br / O — Pseudocumenolreihe.

Diese Formeln kommen aber den Acetylderivaten der von mir erhaltenen Oxydationsprodukte zu, welche, wie directe Versuche beweisen, verschieden von den Acetaten der Bromide sind.

Die durch Einwirkung von Methylalkohol entstehenden Verbindungen werden dagegen als Benzylalkoholderivate aufgefasst:

---

[1]) Die Verbindungen wurden zunächst als Bromoxylderivate, als Phenolester der unterbromigen Säure aufgefasst und versucht, die beobachtete Umwandlung mit dieser Auffassung in Uebereinstimmung zu bringen. (Ber. 28, 2888.)

$CH_2.OCH_3$ — Br, Br / Br, CH_3 — OH
Xylenolreihe

$CH_2.OCH_3$ — Br, CH_3 / CH_3, Br — OH,
Pseudocumenolreihe

sie sind in Alkali löslich, während die Säurederivate nach Auwers darin unlöslich sind, also augenscheinlich kein Phenolhydroxyl enthalten. Diese Unlöslichkeit lässt sich aber in anderer Weise erklären, man ist durchaus nicht gezwungen, ein verschiedenes Verhalten des hypothetischen Methylenchinons

CH_2 — O

anzunehmen, je nachdem dieses Essigsäure oder Methylalkohol aufnimmt. In dem einen Fall (Addition von Säure) würde es nach Auwers wie eine ungesättigte Verbindung wirken und Chinon bleiben, im andern Fall (Addition von Alkohol) dagegen wie ein Chinon sich verhalten und gleichsam in ein Hydrochinon übergehen. Mir erscheint das unwahrscheinlich; enthalten die Auwers'schen Säurederivate thatsächlich kein Phenolhydroxyd, so wird man ihnen die Formeln:

CH_2OH — Br, Br / Br, CH_3 — OC_2H_3O,

CH_2OH — Br, CH_3 / CH_3, Br — OC_2H_3O,

geben müssen. In beiden Fällen (Säure- und Alkoholaddition) hätte das Methylenchinon rein wie Chinon gewirkt, wenn auch die Addition nicht in ganz gleicher Weise erfolgt wäre, denn einmal würden sich H und OCH_3, das andere Mal HO und C_2H_3O addirt haben. Liesse sich die Richtigkeit obiger Formeln nachweisen, so würde damit eine wichtige Stütze für meine Ansicht über die Constitution der Bromide gewonnen werden.

Uebrigens sind nicht alle derartigen Acetylverbindungen in Alkali unlöslich; die den Auwers'schen Verbindungen

entsprechenden p-Toluolderivate lösen sich leicht in kohlensaurem Natron.

In jüngster Zeit hat Auwers[1]) die erwähnte Verschiedenheit der Acetylderivate auch seinerseits constatirt; er kommt aber nicht zu den Formeln, wie ich sie oben für die von ihm dargestellten Verbindungen gegeben habe, sondern zweifelt an der Richtigkeit meiner Auffassung der abnormen Bromide und theilt noch anderweitige Beobachtungen mit, welche ihn in diesen Zweifeln bestärken.

Ich kann nicht läugnen, dass es mir ähnlich ergangen ist, jedenfalls bedarf die gegebene Formel einer Erweiterung.

Meine eignen in dieser Beziehung gemachten Versuche knüpfen an die Versuche über das Tetrachlor-p-Kresol an, sie sind in Gemeinschaft mit Dr. Wiederhold ausgeführt. Bei der Einwirkung von Chlor auf das Tetrachlor-p-Kresol entsteht ein Ketochlorid, $C_6Cl_5(CH_3)O$, welchem eine der beiden Formeln zukommen muss:

I.   II.

CH_3 Cl CH_3

Cl Cl ,   Cl Cl ,

Cl Cl_2 Cl Cl

O   O

es konnte damals aber nicht entschieden werden, welche Formel die richtige ist. Die von Auwers in der Xylenol- und Cumenolreihe gemachten Beobachtungen konnten aber als Fingerzeige dienen, es war die Reactionsfähigkeit des Ketochlorids in verschiedener Richtung zu prüfen. Bei gleicher Constitution war ein analoges Verhalten zu erwarten, da nach allen meinen Beobachtungen eine durchgreifende Verschiedenheit zwischen Ketochloriden und Bromiden nicht statt findet.

Diese Versuche sind dann auf die Ketobromide der Kresole ausgedehnt worden, wobei wir Beobachtungen gemacht haben, welche es als möglich erscheinen lassen, dass von den beiden isomeren Verbindungen

---

[1]) Ber. 30, 744.

CH_2Br / Br Br / Br Br / OH , Br CH_3 / Br Br / Br Br / O

nur eine existenzfähig ist, aber entsprechend den beiden Formeln reagiren kann.

Was zunächst die Pentachlorverbindung $C_6Cl_5(CH_3)O$ angeht, welche durch Einwirkung von Chlor auf Tetrachlor-p-Kresol in Eisessiglösung entsteht, so hat sich ergeben, dass sie den bisher untersuchten Ketochloriden zuzuzählen ist, sie besitzt nicht die Reactionsfähigkeit der Auwers'schen Bromide, nimmt nicht an Stelle von Chlor OH, OCH_3 etc. auf und wird durch Formel I auszudrücken sein.

Aber auch die isomere Verbindung (Formel II) lässt sich aus dem Tetrachlor-p-Kresol darstellen, man muss bei höherer Temperatur und ohne Anwendung von Lösungsmittel chloriren. Die so erhaltene Verbindung ist reactionsfähig, wir haben sie in das Oxy- und Methoxyderivat überführen können:

CH_2OH / Cl Cl / Cl Cl / OH , CH_2OCH_3 / Cl Cl / Cl Cl / OH .

Die beiden Pentachlorverbindungen zeigen einen verschiedenen Habitus, die erstere Verbindung besitzt die Krystallisationsfähigkeit der Ketochloride und kann in grösseren Krystallen erhalten werden, die zweite krystallisirt in Nadeln. Auch gegen Jodkalium verhalten sie sich verschieden, das o-Ketochlorid (I) macht in essigsaurer Lösung leicht Jod frei, die p-Ketoverbindung (II) nicht oder doch nur langsam.

Leichter wie das Tetrachlorketochlorid (II) lässt sich das entsprechende Bromtetrachlorid:

Br CH_3 / Cl Cl / Cl Cl / O ,

darstellen, so dass wir dieses für die weitere Untersuchung benutzt haben, es reagirt ausserdem leichter wie die Chlorverbindung. Ohne Schwierigkeit lassen sich ausser der schon erwähnten OH- und OCH_3-Verbindung die Acetate:

$CH_2OC_2H_3O$, Cl, Cl, Cl, Cl, OH (Benzolring) , $CH_2OC_2H_3O$, Cl, Cl, Cl, Cl, OC_2H_3O (Benzolring)

erhalten; es findet somit eine vollständige Analogie mit den von Auwers untersuchten Xylenol- und Cumenolderivaten statt, nur dass unsere Monoacetylverbindung alkalilöslich ist (vergl. oben).

Besonderes Interesse verdient das Verhalten des Bromtetrachlorketons gegen Salpetersäure; beim Erhitzen mit dieser Säure wird, ohne dass Brom austritt, 1 At. Sauerstoff aufgenommen, die entstehende Verbindung giebt eine Acetylverbindung, enthielt also eine Hydroxylgruppe. Von der obigen Formel für das Ketobromid ausgehend, wird man diesen Verbindungen die Formeln:

Br, CH_2OH, Cl, Cl, Cl, Cl, O (Ring) , Br, $CH_2OC_2H_3O$, Cl, Cl, Cl, Cl, O (Ring)

geben müssen.[1])

Bei der Reduction liefert die Oxyverbindung auffallender Weise Tetrachlor-p-Kresol:

CH_3, Cl, Cl, Cl, Cl, OH (Benzolring),

während wir die Bildung des zugehörigen Alkohols:

CH_2OH, Cl, Cl, Cl, Cl, OH (Benzolring)

---

[1]) Als Nebenprodukt entsteht bei der Oxydation Chloranil, $C_6Cl_4O_2$.

erwarteten. Auch als Zwischenprodukt entsteht diese Verbindung augenscheinlich nicht, da sie, wie directe Versuche ergeben haben, durch Zinnchlorür in ein Stilbenderivat, nicht aber in das Toluolderivat übergeht; sie erleidet also Condensation unter Austritt von Wasser.

Von Alkali oder kohlensaurem Alkali wird das erwähnte Oxydationsprodukt zunächst gelöst, die Lösung scheidet aber sofort weisse Flocken eines indifferenten, um 1 Mol. Bromwasserstoff ärmeren Körpers aus. Wir fassen diese Verbindung als ein Aethylenoxydderivat auf und geben ihr die Formel:

$$\begin{array}{c} O{-}CH_2 \\ \diagdown\!\diagup \\ Cl\; \quad \; Cl \\ Cl\; \quad \; Cl \\ O \end{array},$$

für welche auch eine Bestimmung des Molekulargewichts stimmt.

Beim Erhitzen der Verbindung mit Acetylbromid wird dieses direct addirt, das entstehende Acetylderivat ist verschieden von dem vorhin erwähnten, durch Acetylirung des Oxydationsproduktes erhaltenen, so dass ihm die Formel:

$$\begin{array}{c} C_2H_3O.O \quad CH_2Br \\ \diagdown\!\diagup \\ Cl\; \quad \; Cl \\ Cl\; \quad \; Cl \\ O \end{array}$$

zukommen würde.

Diese Beobachtungen lassen sich gut mit der Formel:

$$\begin{array}{c} Br \quad CH_3 \\ \diagdown\!\diagup \\ Cl\; \quad \; Cl \\ Cl\; \quad \; Cl \\ O \end{array}$$

für das Tetrachlorketobromid vereinbaren, absolut beweisend sind sie indessen nicht.

Ein sicherer Beweis würde durch Ueberführung des Derivats

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ Cl\; \quad \; Cl \\ Cl\; \quad \; Cl \\ OH \end{array}$$

in das oben erwähnte gebromte Oxydationsprodukt erbracht werden, aber diese Ueberführung hat nicht gelingen wollen; das durch Einwirkung von Brom auf obiges Benzylalkoholderivat erhaltene Produkt ist augenscheinlich nur ein verunreinigtes Tetrachlorketobromid.

Aehnlich waren die Ergebnisse bei der Bromirung der Methoxylverbindung:

CH_2OCH_3
Cl Cl
Cl Cl .
OH

Die Reaction verläuft aber glatter, die Reindarstellung des entstehenden Tetrachlorketobromids bietet keine Schwierigkeiten.

Diese Reactionen können mit der Einwirkung von Bromwasserstoff auf den Alkohol

CH_2OH
Cl Cl
Cl Cl
OH

verglichen werden; zu erwarten war die Bildung des Derivats

CH_2Br
Cl Cl
Cl Cl,
OH

statt dessen wird das isomere Ketobromid erhalten.[1])

Zur Erklärung kann man annehmen, dass zunächst Abspaltung von Wasser eintritt und dann Addition von Bromwasserstoff stattfindet. In gleicher Weise wird man auch die Einwirkung von Brom auf den Alkohol und das Methoxyderivat deuten können, das Brom wirkt auf einen Theil der Substanz weiter verändernd ein und der dabei entstehende Bromwasserstoff reagirt dann in der angegebenen Weise.

Nach allem diesem muss es aber zweifelhaft erscheinen, ob die Verbindung

[1]) Diese von Auwers zuerst in der Cumenol- und Xylenolreihe studirte eigenartige Reaction tritt mit gleicher Leichtigkeit bei den Kresolderivaten ein.

CH_2Br
Cl Cl
Cl Cl
OH

wirklich existenzfähig ist, fast sieht es so aus, als sei es nicht der Fall.[1])

Während also Ketobromide, welche Brom neben CH_2OH oder CH_2OCH_3 enthalten, bis jetzt nicht dargestellt werden konnten, gelingt die Darstellung der entsprechenden Nitroketone sehr leicht; wir haben die Verbindungen

NO_2 CH_2OH und NO_2 CH_2OCH_3
Cl Cl Cl Cl
Cl Cl Cl Cl
O O

durch Behandeln des Oxy- und Methoxyderivats mit rauchender Salpetersäure ohne Schwierigkeiten darstellen können.

Auch beim Bromiren des Oxydationsproduktes aus Tetrachlor-p-Kresol:

HO CH_3
Cl Cl
Cl Cl
O

haben wir die erwartete Verbindung

HO CH_2Br
Cl Cl
Cl Cl
O

nicht erhalten, sondern wieder das Tetrachlorketobromid, allerdings nicht völlig rein, doch lassen die Eigenschaften des entstandenen Körpers und vor Allem die Versuche mit der correspondirenden Bromverbindung keinen Zweifel über den Verlauf der Reaction.

[1]) Auwers hat allerdings in geringer Menge eine mit dem Ketobromid des Xylenols isomere, alkalilösliche Verbindung erhalten, doch ist dieselbe noch wenig untersucht.

Alles das hat zu Versuchen geführt, ausgehend vom Nitrobenzylchlorid:

CH_2Cl

Cl Cl

Cl Cl

NO_2

zu hierher gehörigen Verbindungen zu gelangen. Mit Hülfe der Amidoverbindung sollte das möglich sein, aber diese Amidoverbindung haben wir leider noch nicht darstellen können.

Wie schon gesagt, halten wir es für möglich, dass das mit dem Ketobromid isomere Phenolderivat:

CH_2Br — Cl Cl, Cl Cl — OH — Phenolderivat

Br CH_3 — Cl Cl, Cl Cl — O — Ketobromid

überhaupt nicht existenzfähig ist. Da wo es entstehen könnte, wird immer das Ketobromid erhalten, welches alkaliunlöslich ist und für das also eine Phenolformel nicht angenommen werden darf.

Bei diesen Verhältnissen liess sich aber vermuthen, dass das Ketobromid unter gewissen Umständen auch in der Oxyform reagiren könne und das ist in der That der Fall. Kocht man das Ketobromid mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein Acetylderivat, dem man die Formel:

CH_2Br

Cl Cl

Cl Cl

OC_2H_3O

wird geben müssen, da es sich durch Behandeln mit Natriumacetat und Essigsäure in die schon erwähnte Diacetylverbindung

$CH_2OC_2H_3O$

Cl Cl

Cl Cl

OC_2H_3O

umwandeln lässt.

Diese Reactionen, das lässt sich nicht in Abrede stellen, sprechen direct zu Gunsten der Formel I für das Ketobromid,

man wird sich aber nicht vorstellen können, dass eine solche Verbindung in Alkali oder Alkalicarbonat unlöslich ist, um so weniger als der entsprechende Alkohol:

CH_2OH
Cl Cl
Cl Cl
OH

sich leicht löst.

Selbstverständlich kann man auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid an die Bildung eines Zwischenproduktes denken und Abspaltung und umgekehrte Anlagerung von Bromwasserstoff annehmen:

Br CH_3 — Cl Cl, Cl Cl, O ; CH_2 — Cl Cl, Cl Cl, O ; CH_2Br — Cl Cl, Cl Cl, OH

eine Ansicht, welche insofern Einiges für sich hat, als das Kochen mit Essigsäureanhydrid einige Zeit fortgesetzt werden muss, um die Reaction zu vollenden. Läge von vornherein ein Phenolderivat vor, so sollte sie in kürzerer Zeit beendet sein. Eine endgültige Entscheidung dieser Fragen wird sich nur durch Darstellung und Untersuchung eines Methylenchinons erbringen lassen[1]), bis dahin aber möchten wir den Gedanken nicht abweisen, dass es sich bei diesen so eigenartigen Bromiden um Verbindungen handelt, welche einerseits als Ketobromide andererseits als Phenole zu reagiren vermögen.[2])

[1]) Ich lasse jetzt Versuche mit Aethyl- und Propylphenol anstellen, da möglicher Weise eine längere Seitenkette die Darstellung der fraglichen Methylenchinone erlaubt.

[2]) Auch Auwers hat, wie schon bemerkt wurde, Beobachtungen gemacht, welche ihm gegen die Auffassung seiner Bromide als Ketobromide zu sprechen scheinen. Die eine Beobachtung — Nichtidentität der Acetylverbindungen aus den Bromiden und aus meinen Oxyverbindungen — hat vorläufig keine Bedeutung. Mir ist diese Verschiedenheit niemals zweifelhaft gewesen, sie lässt sich auch, wie ich gezeigt habe, leicht erklären. Anders ist es mit der Beobachtung, dass die vermeintlichen Ketobromide direct in Acetylderivate übergeführt werden können.

Giebt man dieses zu, so wird man auch bei dem oben geschilderten Verhalten des Ketobromids gegen Salpetersäure die Phenolformel in Betracht ziehen können. Das Oxydationsprodukt wird dann in Parallele zu stellen sein mit dem durch Oxydation aus Tetrachlor-p-Kresol erhaltenen:

HO CH_3 / Cl Cl / Cl Cl / O , HO CH_2Br / Cl Cl / Cl Cl / O ,

aus Tetrachlor-p-Kresol   aus dem Ketobromid

womit die Alkalilöslichkeit in gutem Einklang steht.

Für das durch Einwirkung von Alkali erhaltene Produkt (vergl. oben) ist die gegebene Formel:

O—CH_2 / Cl Cl / Cl Cl / O

beizubehalten; bezüglich der Addition von Bromacetyl muss angenommen werden, dass sich das Sauerstoffatom vom Benzolkern löst und dafür Brom addirt, da das entstehende Produkt

---

Auwers zeigt dieses bei dem Cumenolderivat und versucht eine Erklärung zu geben; es werden verschiedene Formeln herangezogen, von denen ich nur die folgende, in die Toluolreihe übersetzte, kurz berühren möchte:

CH_2Br / Br Br / Br Br / OH .

Die Atomgruppirung ist hier dieselbe wie in dem Phenolderivat, die Verbindung müsste also das Verhalten eines Phenols zeigen, was, wenigstens Alkali gegenüber, nicht der Fall ist. Auwers wirft nun die Frage auf, ob die hier angenommene Bindung nicht von Einfluss auf die Functionen der OH-Gruppe sein könnte. Mir will das vorläufig nicht einleuchten; Derivate mit einer derartigen Bindung werden vielfach vorhanden sein, ich selbst nahm z. B. im Hydrochinon eine solche Bindung an, aber dass dieselbe den Charakter der Verbindung ändern sollte, glaube ich nicht. Man wird sich vorläufig begnügen müssen zu sagen, dass das Ketobromid unter Umständen wie ein Phenol reagirt.

verschieden ist von dem Acetylderivat des Oxydationsproduktes, man würde jetzt die Formeln:

$C_2H_3O . O \quad CH_2Br$		Br $\quad CH_2OC_2H_3O$
Cl Cl	und	Cl Cl
Cl Cl		Cl Cl
O		O
Acetylderivat des Oxydationsproduktes		Addition von Bromacetyl an das Aethylenoxyd

annehmen müssen, und kommt also, wenn man dem Ketobromid die Phenolformel giebt, für die beiden Acetylderivate zu genau den entgegengesetzten Formeln wie oben. Liesse sich die Constitution dieser Verbindungen sicher nachweisen, so wäre ein Rückschluss wohl gestattet. Versucht wurde, durch Einwirkung von Brom auf das Acetylderivat

$CH_2OC_2H_3O$
Cl Cl
Cl Cl
OH

zu einer der obigen Verbindungen zu gelangen, bis jetzt aber ohne Erfolg.

Wie schon erwähnt, giebt das Oxydationsprodukt aus Ketobromid bei der Reduction Tetrachlor-p-Kresol, während, wenn die zuletzt gemachte Annahme richtig ist, die Verbindung

CH_2Br
Cl Cl
Cl Cl
OH

zu erwarten war. Soll man nun annehmen, dass diese Verbindung direct durch Zinnchlorür in Tetrachlor-p-Kresol übergeht oder dass zunächst Umlagerung in die Ketoform stattfindet? Ueber diese Schwierigkeiten kommt man nicht leicht hinaus.

Sehr leicht zugänglich ist auch das dem Tetrachlorketobromid entsprechende Bromderivat, es entsteht aus Tribrom-p-Kresol durch Erhitzen mit Brom, und würde, als Ketobromid aufgefasst, der Formel

Br CH$_3$
Br Br
Br Br
O

entsprechen. In seinem Verhalten gleicht es der Chlorverbindung, ein Bromatom ist leicht austauschbar unter Bildung von Derivaten des Tetrabrom-p-Oxybenzylalkohols. Dargestellt haben wir die Derivate:

CH$_2$OH, Br Br, Br Br, OH ; CH$_2$OCH$_3$, Br Br, Br Br, OH ; CH$_2$OC$_2$H$_3$O, Br Br, Br Br, OH ; CH$_2$OC$_2$H$_3$O, Br Br, Br Br, OC$_2$H$_3$O.

Beim Kochen des Ketobromids mit Essigsäure und Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) tritt Oxydation unter Bildung einer Oxyverbindung ein, Bromanil bildet sich unter diesen Verhältnissen nur in geringer Menge. Die Oxyverbindung

Br CH$_2$OH, Br Br, Br Br, O oder HO CH$_2$Br, Br Br, Br Br, O

giebt mit Alkali ein Aethylenoxydderivat

O—CH$_2$
Br Br
Br Br ,
O

welches sich aber nicht mit Acetylbromid vereinigen liess.

Bei der Ueberführung des Tribrom-p-Kresols in das Ketobromid entsteht als Zwischenprodukt Tetrabrom-p-Kresol, dessen Reindarstellung leicht gelingt, wenn die Einwirkung des Broms weniger energisch verläuft. Es ist ein vollständiges Analogon des Tetrachlorderivats und giebt wie dieses beim Behandeln mit Salpetersäure ein Nitroketon und ein Oxyketon:

NO_2 CH_3 — Br, Br, Br, Br — O , HO CH_3 — Br, Br, Br, Br — O .

Das Oxyketon lässt sich ohne Schwierigkeit in das Stilbenderivat:

Br Br Br Br — HO — C=C — OH — Br Br Br Br

überführen.

Unter nur wenig abgeänderten Bedingungen lässt sich das Tribrom-p-Kresol auch in ein in Alkali unlösliches Tetrabromderivat überführen, welches ebenfalls als Ketobromid

Br CH_3 — H, Br, Br, Br — O

aufgefasst werden kann; es entsteht bisweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur, was nicht gerade dafür spricht, dass Brom in die Seitenkette eingetreten ist. Die Untersuchungen über diese Verbindung sind noch nicht abgeschlossen, wie es scheint, entspricht sie durchaus dem Tetrabromketobromid.

Aehnlich wie das p-Kresol kann auch das o-Kresol und das m-Kresol in eine Pentabromverbindung übergeführt werden. Die o-Verbindung ist alkaliunlöslich, sie gleicht in ihrem Verhalten dem Ketobromid der p-Reihe. Beim Behandeln mit Wasser oder Methylalkohol geht sie in eine alkalilösliche Verbindung über. Die m-Verbindung ist dagegen in Alkali löslich, sie wird weder durch Wasser noch durch Alkohol verändert, verhält sich also ganz wie ein Phenolderivat. Die folgenden Formeln drücken die wahrscheinliche Constitution dieser Verbindungen aus:

Br — Br, Br, Br — $<^{Br}_{CH_3}$ — O , Br — Br, CH_2Br, Br, Br — OH .

Die Beständigkeit der m-Verbindung ist jedenfalls interessant, sie zeigt, dass wenn die o- und p-Derivate wirklich noch Phenole sind, die gegenseitige Stellung der Gruppen von grösstem Einfluss auf das Verhalten der Verbindung ist (vergl. oben die Anmerkung). Dass übrigens das m-Kresol kein chinonartiges Ketobromid zu liefern im Stande sein würde, war zu erwarten.

Endlich sind auch einige Versuche in der Xylenolreihe ausgeführt worden, deren Resultate nicht unwichtig für die Auffassung der hier in Rede stehenden Ketobromide sein dürften.

Beim Behandeln mit Salpetersäure verhält sich das Tribrom-m-xylenol ebenso wie Tetrachlor- oder Tetrabrom-p-Kresol, es entsteht ein Nitro- und ein Oxyketon (vergl. oben).

Bei der Einwirkung von Brom in der Wärme geht das Tribrom-m-xylenol über in ein Pentabromderivat, identisch mit dem, welches Auwers[1]) durch directes Bromiren von m-Xylenol in geringer Menge erhielt und daher nicht eingehender untersuchen konnte.

Die Analysen lassen nach Auwers und von Campenhausen[2]) die Wahl zwischen den Formeln: $C_8H_5Br_5O$ und $C_8H_7Br_5O$, die letztere wird aber für die wahrscheinlichere gehalten und später auch benutzt.[3])

Auwers[4]) hält es für möglich, dass diesem Pentabromid, in welchem er zwei bewegliche Bromatome nachgewiesen hat, die folgende Formel zukommt:

Br CH₃ — Br, Br — Br, CH₃ — HO Br

$$\begin{array}{c} Br\quad CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ Br \quad\quad Br \\ Br \quad\quad CH_3 \\ \diagup\diagdown \\ HO\quad Br \end{array}$$

Die alkalilösliche Dimethoxylverbindung wird dementsprechend durch die Formel:

$$\begin{array}{c} CH_3O\quad CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ Br \quad\quad Br \\ Br \quad\quad CH_3 \\ \diagup\diagdown \\ HO\quad OCH_3 \end{array}$$

ausgedrückt.

[1]) Ber. 29, 1103. [2]) Das. S. 1131. [3]) Das. S. 2354. [4]) Das. S. 1104.

Meiner Meinung nach kann eine derartige Formel für das Pentabromid gar nicht in Frage kommen, alle meine bisherigen Beobachtungen über Ketobromide und Ketochloride sprechen dafür, dass Atomcomplexe, wie

HO Br, HO Cl
—C—, —C—,

nicht beständig sind, dass sie vielmehr sofort Halogenwasserstoff abspalten. Die Bildung der Ketobromide und Ketochloride beruht, woran ich nicht zweifle und was ich häufig dargelegt habe, auf Addition von Brom, resp. Chlor und darauf folgende Abspaltung von HBr oder HCl, z. B.:

Trichlorphenol, Additionsprodukt, unbeständig, Ketochlorid.

Obiges Pentabromid (Formel von Auwers) kann demnach als Zwischenprodukt bei der Ueberführung des Tribromxylenols in das Tribromketobromid auftreten, für sich wird es aber nicht beständig sein:

Besitzt das Pentabromid wirklich die Zusammensetzung $C_8H_7Br_5O$, so könnte ihm allenfalls die Formel:

zukommen, nicht aber die von Auwers ins Auge gefasste.

Die Untersuchung des auf angegebene Weise sehr leicht zugänglichen Pentabromids durch Hrn. Dr. Tripp hat nun mit völliger Sicherheit ergeben, dass die Verbindung nach der

Formel $C_8H_5Br_5O$ zusammengesetzt ist, sie ist aus dem Tribromxylenol durch Substitution entstanden und enthält ein Bromatom in der Seitenkette:

Tribromketobromid, Pentabromid[1]) oder .

Selbstverständlich kann für beide Verbindungen auch an die Phenolformel

gedacht werden, das Pentabromid verhält sich auch wie ein solches, es geht bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat über, ohne dass Brom austritt. Die entstehende Verbindung zeigt merkwürdiger Weise denselben Schmelzpunkt wie das Pentabromid, so dass zuerst angenommen wurde, es fände keine Einwirkung statt.

Die Acetylverbindung wird durch die Formel

auszudrücken sein. Sie giebt merkwürdiger Weise beim Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig das Auwers'sche Diacetat und nicht ein Triacetat.

Dieses Triacetat entsteht bei der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf das Pentabromid, sowie aus dem Diacetat beim Kochen mit Anhydrid, und da es uns gelungen ist, auch noch ein Monacetat durch Austauschen von 1 Br gegen $C_2H_3O.O$ darzustellen, so sind ausser der obigen Pentabromacetylverbindung noch drei Acetate vorhanden.

---

[1]) Die Auffassung als p-Ketobromid erscheint als die wahrscheinlichere und ist den übrigen Formeln zu Grunde gelegt.

Das alkaliunlösliche Monacetat wird durch eine der Formeln:

$Br\ CH_3$ / Br Br / Br $CH_2OC_2H_3O$ / O , CH_2OH / Br Br / Br CH_2Br / OC_2H_3O

ausgedrückt werden können, das Diacetat, welches langsam und wohl nicht ohne Veränderung von Soda gelöst wird, durch die Formel:

$CH_2OC_2H_3O$ / Br Br / Br $CH_2OC_2H_3O$ / OH oder CH_2OH / Br Br / Br $CH_2OC_2H_3O$ / OC_2H_3O ;

dem Triacetat endlich kann nur die Formel

$CH_2OC_2H_3O$ / Br Br / Br $CH_2OC_2H_3O$ / OC_2H_3O

zukommen.

Gegen Salpetersäure verhält sich das Xylenolpentabromid wie das Tetrachlor- und Tetrabrom-p-Kresolbromid; ohne dass Brom austritt, wird 1 At. Sauerstoff unter Bildung einer Hydroxylgruppe aufgenommen. Das Oxydationsprodukt, für welches nach dem oben Gesagten die Formeln:

$Br\ CH_2OH$ / Br Br / Br CH_2Br / O , $HO\ CH_2Br$ / Br Br / Br CH_2Br / O

in Betracht kommen, giebt ein gut charakterisirtes Acetylderivat.

Alkali entzieht dem Oxydationsprodukt sofort BrH und verwandelt es in ein indifferentes Oxyd:

$O—CH_2$ / Br Br / Br CH_2Br / O ,

dieses addirt Bromacetyl, die entstehende Verbindung:

$C_2H_3O.O$ CH_2Br — Br Br / Br CH_2Br — O   oder   Br $CH_2OC_2H_3O$ — Br Br / Br CH_2Br — O .

ist verschieden von dem Acetylderivat des Oxydationsproduktes. Die Verhältnisse sind hier die gleichen wie bei den p-Kresolderivaten.

Marburg a. L., August 1897.

Zur Kennzeichnung der Flamme;

von

Nic. Teclu.

(Mit einer Tafel.)

(Fortsetzung.[1])

G. A. Hirn[2]) hat bei seinen optischen Untersuchungen der Flamme die Gegenwart der feinvertheilten Kohle in der gewöhnlichen Leuchtgasflamme nicht nachzuweisen vermocht und gelangte, als Anhänger der Davy'schen Flammentheorie, zu der Ansicht, dass bei entsprechend hoher Temperatur die in der Flamme suspendirten festen Partikeln durchsichtig und diatherman werden.

Gelegentlich in dieser Richtung beobachtete Diaphanitätserscheinungen an Gasen veranlassten mich, der Frage näher zu treten. Ich liess zunächst die gelbleuchtende und blauleuchtende Flamme des Leuchtgases, ferner die Flamme einer Kerze, dann den Kohlenfaden einer leuchtenden Glühlampe von 5 Kerzen Lichtstärke und eine Petroleumflamme von elektrischem Lichte[3]) gleichzeitig durchleuchten, um den Schatten dieser Flammen und des glühenden Kohlenfadens auf einen weissen Schirm zu projiciren. Die photographische

---

[1]) Dies. Journ. 44, 246. (1891) u. 52, 145. (1895.)

[2]) Ann. chim. phys. 30, 319.

[3]) Zu allen hier angeführten Durchleuchtungsversuchen bediente ich mich eines Skioptikons mit einer Bandlampe von Siemens, welche mit Gleichstrom von 12 Amp. und 50 Volt gespeist wurde; die Beleuchtung erfolgte in convergentem Lichte.

Aufnahme dieser Schattenbilder wird durch die Fig. 1[1]) veranschaulicht (s. Tafel). Man sieht auf derselben keinen deutlichen Unterschied zwischen den Schatten der Leuchtgasflammen, obgleich die gelbleuchtende Flamme feinvertheilte Kohle enthält.[2]) Auch das Sonnenlicht bewirkt im Wesentlichen bei diesen Flammen keine anderen Schattenerscheinungen. Es tritt in beiden Fällen das bekannte Schlierenbild auf, als Ergebniss der Lichtbrechung und Durchsichtigkeit der sehr heissen und verdünnten Gase. Deutlicher kann das geübte Auge an der angeführten Figur eine schwache Verdunkelung in der Kerzenflamme beobachten; in der stark russenden Petroleumflamme ist die Gegenwart der Kohlentheilchen schon mit auffallender Schärfe an dem intensiv auftretenden Schatten zu erkennen. Der Schatten des Kohlenfadens in der Glühlampe ist bei dieser Aufnahme, die im convergentem Lichte erfolgte, kaum, auch nur theilweise sichtbar; in divergentem Lichte tritt derselbe aber, wie das die Fig. 2 ersichtlich macht, sehr deutlich hervor.

Um die Diaphanitätsunterschiede der hier namentlich in Betracht kommenden Gase und ihre Schattenwirkung beobachten zu können, wurden meterdicke Gasschichten[3]) von

---

[1]) Gelbleuchtende Flamme: (1).
Kerze: (2).
Petroleumflamme: (3).
Glühlampe: (4).
Blauleuchtende Flamme: (5).

[2]) Siehe: Stein, Polyt. Centr. 28, 40, 302 und namentlich Heumann, Ann. Chim. 181, 192; 182, 1; 183, 102; 184, 206. Um die in der gewöhnlichen Flamme des Leuchtgases vorhandene, feinvertheilte Kohle nachzuweisen, habe ich mit Hülfe eines geeigneten Rotationsapparates einen Pfropf aus Glaswolle mit einer Geschwindigkeit von 20 Mtr. in der Secunde die Flamme passiren lassen und fand, dass die Glaswolle nach wenigen Gängen sich deutlich schwärzte. Auch der Versuch, eine russende Flamme, z. B. die Petroleum- oder Acetylenflamme zwischen zwei blauleuchtenden Breitflammen brennen zu lassen, ist diesbezüglich kennzeichnend; man sieht, wie an der Berührungsstelle der Flamme das Russen sofort aufhört und die lebhaft glänzende, gewöhnliche, gelbleuchtende Flamme entsteht.

[3]) Meterlange Glasröhren von 3 Cm. innerem Durchmesser wurden unter den gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen mit den betreffenden Gasen gefüllt. Hierzu dienten nahe an den Röhrenenden angebrachte kurze, vertikal angeschmolzene Glasröhrchen. Die Röhren wurden zunächst an ihren Enden mit millimeterdicken Spiegelglasscheiben,

Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Leuchtgas, Acetylen und Luft unter den erwähnten Umständen durchleuchtet. Das Schattenbild der Fig. 3[1]) entspricht der hier auftretenden Diaphanitätsverhältnissen, aus welchen ersichtlich wird, dass die Durchsichtigkeit dieser Gase sehr geringe Unterschiede aufweist.

Die Schwierigkeit, den Schatten der suspendirten festen Partikeln in der gelbleuchtenden Flamme mit Sicherheit zu erkennen, liegt in der ausserordentlich feinen Vertheilung der Kohle in der Flamme, welcher Umstand zu dem Gedanken führte, eine grössere Schicht brennenden Leuchtgases zu durchleuchten. Zu diesem Zwecke wurden 12 Schmetterlingsflammen in Abständen von je 3 Cm. der Breitseite nach hintereinander aufgestellt und durch die erwähnte elektrische Lampe beleuchtet. Auf dem photographischen Schattenbild, Fig. 4[2]), wird unter diesen Bedingungen in der Mittelfigur (12) unzweifelhaft der Schatten in der Flamme sichtbar. Dieser kann nicht von Gasen oder Dämpfen herrühren[3]), da eine Gas-Schicht von 30—40 Mm., welche etwa dem durchleuchteten Flammenkörper der 12 Schmetterlingsflammen gleichkäme, unter den gegebenen Bedingungen für das menschliche Auge überhaupt keinen wahrnehmbaren Schatten bewirken würde, zumal die Gase sich hier durch die erhöhte Temperatur in sehr verdünntem Zustande befinden. Der beobachtete Schatten kann demnach nur von einem festen Körper herrühren, der in der Flamme suspendirt ist, und zwar von ausgeschiedener, feinvertheilter Kohle. Offenbar bediente sich Hirn einer Untersuchungsmethode von unzureichender Empfindlichkeit, denn sonst wäre bei seinen Bestimmungen die durch den Schatten bewirkte Lichtschwächung als messbare Grösse aufgetreten. Seine Annahme bezüglich der Durchsichtigkeit der Kohle im glühenden Zustande entspricht demnach nicht den Thatsachen; es erscheint vielmehr, auf Grund der angeführten Versuchsergebnisse, die Gegenwart der feinvertheilten, glühenden und undurchsichtigen Kohle in den Kohlenwasserstoff-Leuchtflammen auch vom optischen Standpunkte unzweifelhaft nachgewiesen.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im Juli 1897.

---

die von ein und derselben grösseren Glasplatte herrührten, luftdicht verschlossen, vermittelst der Röhrchen gefüllt und letztere nachher verkorkt und versiegelt.

[1]) Leuchtgas: (6); Acetylen: (7); Kohlendioxyd: (8); Kohlenmonoxyd: (9); Luft: (10).

[2]) Wasserstoffflamme: (11); Leuchtgasflamme: (12); Kohlenoxydflamme: (13). Vergleicht man die Wasserstoffflamme mit der Kohlenmonoxydflamme, so sieht man, wie zu erwarten stand, dass erstere durchsichtigere Stellen aufweist.

[3]) Siehe Frankland, Pharm. J. Transact. 9, 127.



Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXIX. Zur Kenntniss des γ-Amidochinolins;

von

Ad. Claus und W. Frobenius. [1])

Im Anschluss an die frühere vorläufige Notiz[2]) von Claus und Howitz über β- und γ-Bromchinolin geben wir im Folgenden eingehender Bericht von den Untersuchungen über γ-Amidochinolin und seine Derivate, welche wir zur näheren Charakterisirung dieser interessanten Verbindung ausgeführt haben.

Was die Darstellung des γ-Amidochinolins von der Cinchoninsäure aus anbetrifft, so haben wir den früheren Angaben als eine wesentliche Verbesserung nur das eine hinzuzufügen, dass man, nachdem in der empfohlenen Weise die Oxydation des Cinchoninsäureamids mit der Bromkalilösung beendet und von den ausgeschiedenen Nadeln des β-Brom-γ-amidochinolins abfiltrirt ist, nicht durch Ausziehen mit Aether das γ-Amidochinolin aus der Reactionsflüssigkeit gewinnt, sondern die letztere zunächst durch einfaches Abkühlen im Eisschrank und nachher durch 2—3maliges Concentriren und Abkühlen wiederholt zur Krystallisation bringt. Das den letzten Krystallisationen event. beigemengte Bromkalium wird leicht durch Auswaschen mit kaltem Wasser entfernt und die Methode ist eine so vollkommene, dass man bis zu 95 % Ausbeute erhält, während beim Ausäthern kaum 85 %—90 % gewonnen wurden.

Dieses so gewonnene lufttrockne γ-Amidochinolin:

```
        H      NH2
        C      C
  HC        C      CH
                          + H2O,
  HC        C      CH
        C      N
        H
```

[1]) Walther Frobenius, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1896.

[2]) Dies. Journ. [2] 50, 237.

schmilzt, wie Claus und Howitz bereits angegeben haben, bei 69°, aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt bei 70°. Dieser Schmelzp. 70° ändert sich auch nicht, wenn man das γ-Amidochinolin aus absolutem Alkohol, Aether, Chloroform oder wasserfreiem Benzol umkrystallisirt. Erst nach dem Trocknen bei 100° zeigt es den von Wenzel angegebenen Schmelzp. 154°. Daraus folgt, dass das wasserhaltige γ-Amidochinolin beim Umkrystallisiren aus wasserfreien Lösungsmitteln immer wieder mit seinem Krystallwassergehalt krystallisirt, was auch durch die ausgeführten Krystallwasserbestimmungen bestätigt wird.

Krystallwasserbestimmung des aus Wasser krystallisirten γ-Amidochinolins:

Berechnet für $C_9H_8N_2 + H_2O$:	Gefunden:
11,11	11,28 %.

Krystallwasserbestimmung des wasserhaltigen, aus absolutem Aether umkrystallisirten γ-Amidochinolins:

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	11,11	11,25 %.

In Alkohol ist das γ-Amidochinolin sehr leicht löslich, schwerer löst es sich in Aether und Benzol, auffallender Weise besonders, wenn es wasserfrei ist.

Bei der Darstellung der Salze[1]) wurde constatirt, dass auch dieses Amidochinolin stets nur als einsäurige Base functionirt. Und zwar geht aus den Eigenschaften der Halogenalkylate unzweideutig hervor, dass diese basische Function vom Chinolinstickstoff ausgeübt wird und die Amidogruppe ausser Reaction bleibt.

Salzsaures γ-Amidochinolin: $\overset{\gamma}{N}H_2 . C_9H_6N\left\langle{}^{H}_{Cl}\right.$, krystallisirt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base nach kurzer Zeit in ganz kleinen, farblosen Blättchen aus, die so leicht löslich in Wasser sind, dass es nicht gelingt, sie daraus wieder krystallinisch zur

[1]) Die Salze wurden theils durch directe Einwirkung verdünnter Säuren auf die Base unter Eindunsten bis zur beginnenden Krystallisation, theils durch Einwirkung concentrirter und verdünnter Säuren auf die alkoholische Lösung des γ-Amidochinolins dargestellt.

Abscheidung zu bringen. — Beim Erhitzen bis auf 300° bleibt das Salz unverändert. Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100° getrockneten Krystalle ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_9H_9N_2Cl$:	Gefunden:
Cl	19,67	19,72 %.

Das Platindoppelsalz: $\left(\overset{\gamma}{N}H_2.C_9H_6N\begin{smallmatrix}H\\Cl\end{smallmatrix}\right)_2.PtCl_4+2H_2O$, fällt beim Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung in Form eines gelben, schweren Niederschlags, der in Wasser auch beim Kochen nur sehr wenig, aber unzersetzt, löslich ist.

Von kochender concentrirter Salzsäure wird die Verbindung reichlicher aufgenommen und beim Erkalten dieser Lösung scheidet sie sich in kleinen, orangegelben Krystallnadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, wieder aus. Das entwässerte Salz erleidet beim Erhitzen im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen bis auf 300° noch nicht Zersetzung.

Die analytischen Bestimmungen hatten folgende Resultate:

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4Cl_2.PtCl_4+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,91	4,87 %.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	27,83	27,74 %.

Das salpetersaure Salz: $\overset{\gamma}{N}H_2.C_9H_6N\begin{smallmatrix}H\\O.NO_2\end{smallmatrix}+H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure aus der alkoholischen Lösung der Base in Form farbloser Krystallblättchen ab. Ist auch in Wasser nicht so leicht löslich, wie das salzsaure Salz, und krystallisirt aus der wässrigen Lösung ebenso wie aus Alkohol. Löst man das γ-Amidochinolin in heisser Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3, so krystallisirt das Salz beim Erkalten in kleinen, zarten Nädelchen aus. — Nach Verlust des Krystallwassers schmilzt das Salz in der Capillare bei 214°.

	Berechnet für $C_9H_9N_3O_3+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	8,00	8,16 %
N	18,67	18,89 „.

Das γ-Amidochinolin-Bichromat:

$$\left(\overset{\gamma}{N}H_2 . C_9H_6N\langle^{H}\right)_2 . Cr_2O_7,$$

fällt aus der Auflösung der Base in verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von kaliumbichromatischer Lösung als gelber, pulveriger Niederschlag. In kaltem Wasser ist derselbe nahezu unlöslich, löst sich aber bei Siedehitze in vielem Wasser auf und krystallisirt daraus beim langsamen Erkalten in langen, feinen, orangerothen Nädelchen, die meistens büschelförmig vereinigt sind. Am Licht färbt sich das Salz unter allmählicher Zersetzung braun, in der Capillare erhitzt, färbt es sich bei 207° unter bedeutender Volumzunahme. — Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4 . Cr_2O_7$:	Gefunden:
Cr_2O_3	30,15	29,84 %.

γ-Amidochinolin-Jodmethylat: $\overset{\gamma}{N}H_2 . C_9H_6N\langle^{CH_3}_{J}$,

bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach 24 stündigem Stehen der beiden Componenten, rascher erfolgt seine Bildung beim Erwärmen, und zwar genügt zweistündiges Erwärmen auf etwa 50°—60°, um die vollständige Addition des Jodmethyls herbeizuführen. In beiden Fällen bildet das Additionsprodukt eine hellgelb gefärbte Masse. Nach dem Extrahiren mit absolutem Aether, solange von diesem noch etwas aufgenommen wird, wird der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung durch Kochen mit Thierkohle gereinigt.

Aus der filtrirten Lösung krystallisirt das Additionsprodukt in farblosen, wohl ausgebildeten Nadeln aus. Es ist dieses Jodmethylat das einzige farblose unter sämmtlichen bisher dargestellten Chinolinjodmethylaten.

In Wasser ist es sehr leicht löslich, jedoch gelingt es auch aus wässriger Lösung beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure farblose, säulenförmige Krystalle zu erhalten, welche gleich jenen Nädelchen aus Alkohol bei 224° schmelzen. Das Jodmethylat krystallisirt wasserfrei und bleibt beim Erhitzen bis auf 300° unzersetzt.

	Berechnet:	Gefunden:
J	44,4	44,31 %.

Das Chlormethylat: $\overset{\gamma}{N}H_2 . C_9H_6N\langle^{CH_3}_{Cl}$, entsteht aus dem Jodmethylat durch directe Umsetzung mit frisch gefälltem Chlorsilber. Verreibt man das Jodmethylat mit frisch bereitetem Chlorsilber in einer Schale und erwärmt dann nach Zusatz von Wasser kurze Zeit auf dem Wasserbade, so tritt Chlor an Stelle von Jod und Jodsilber scheidet sich aus. Die vom Jodsilber befreite Lösung dampft man zur Trockne und löst den Rückstand in Alkohol auf. Beim Erkalten scheidet sich das Chlormethylat in farblosen Nädelchen aus, welche erst bei 310° schmelzen. Die alkoholische, wie auch die wässrige Lösung des Chlormethylates zeigt deutliche Fluorescenz, im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden roth.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	18,25	18,13 %.

Ein salzsaures Salz des Chlormethylats ist nicht zu erhalten.

Bei einem ersten Versuche wurde das Chlormethylat mit Salzsäure bis zur beginnenden Krystallisation auf dem Wasserbade eingeengt, und die ausgeschiedenen Krystalle über Kalk im Exsiccator getrocknet. Beim zweiten Versuche wurde eine alkoholische Lösung des Chlormethylates mit Salzsäure versetzt, und die ausgeschiedenen Krystalle über Aetzkalk getrocknet. In beiden Fällen war unverändertes Chlormethylat auskrystallisirt, wie durch die Analysen nachgewiesen wurde.

Das γ-Amidochinolin-Methylbichromat:

$$\left(\overset{\gamma}{N}H_2 . C_9H_6N\langle^{CH_3}\right)_2 . Cr_2O_7,$$

fällt beim Versetzen einer wässrigen Lösung des Jodmethylates mit Kaliumbichromat als gelber, amorpher Niederschlag aus. Derselbe ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, erst beim Kochen findet Lösung statt. Beim Erkalten scheidet sich das γ-Amidochinolinmethylbichromat in Form kleiner, orangerother Nadeln aus, die sich am Licht intensiv bräunen und beim Erhitzen bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

Die Krystalle sind wasserfrei.

	Berechnet:	Gefunden:
Cr_2O_3	28,57	28,45 %.

Das Jodäthylat des γ-Amidochinolins:

$$\overset{\gamma}{N}H_2 . C_9H_6N\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix},$$

bildet sich nicht so leicht, wie das Jodmethylat; bei gewöhnlicher Temperatur ist auch nach mehrtägigem Stehen die Vereinigung der beiden Componenten nur eine sehr unvollkommene.

Eine schnelle und vollständige Addition wird erzielt, wenn man etwas mehr als die molekulare Menge Jodäthyl mit γ-Amidochinolin in ein Rohr einschliesst und 3 Stunden lang im Dampfstrome erwärmt.

Der Röhreninhalt erscheint auch hier schwach gelb gefärbt; behandelt man ihn in der beim Jodmethylat angegebenen Weise weiter, so erhält man aus Alkohol, wie auch aus Wasser, kleine, farblose Nadeln, welche bei 226° erweichen und bei 232° schmelzen.

Verseifung des γ-Amidochinolin-Jodmethylates mit feuchtem Silberoxyd.

Verreibt man das Jodmethylat mit frisch bereitetem, feuchtem Silberoxyd in einer Schale und erwärmt nach Zusatz von etwas Wasser sodann auf dem Wasserbad, so findet der Austausch von Jod gegen Hydroxyl statt, wie an dem gebildeten Jodsilber wahrzunehmen ist. Die vom Jodsilber abfiltrirte wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, ist gelb gefärbt und giebt beim Durchschütteln mit Aether an diesen so gut wie nichts ab: Der Aether hinterlässt beim Eindampfen keinen nennenswerthen Rückstand.

Wird die wässrige alkalische Lösung, event. nach Kochen mit Thierkohle und Filtriren, auf dem Wasserbade zu einem kleinen Volum eingedampft, so erstarrt dieses beim Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator zu einer aus feinen, farblosen Nädelchen bestehenden Krystallmasse, die in compacterer Masse gelblich gefärbt erscheint, bei 130° unter Gasentwicklung sich zersetzt und das kohlensaure Salz der Base repräsentirt.

Uebergiesst man diese Krystalle mit verdünnter Salzsäure, so lösen sie sich unter reichlicher Kohlensäure-Entwicklung mit der dem γ-Amidochinolinchlormethylat eigenen Fluorescenzerscheinung — im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden

Lichte roth — auf, und diese salzsaure Lösung liefert nach dem genügenden Concentriren die farblosen Nädelchen des Chlormethylates, die sich durch ihren Schmelzp. 310° charakterisiren.

Wendet man zu der Umsetzung verdünntere, wässrige Lösung des Jodmethylates an, überschichtet diese in einem Reagensrohr mit Aether und schüttelt nun nach Zugabe einer genügenden Menge Silberoxyd tüchtig durch, so hinterlässt die abgehobene abfiltrirte, ätherische Lösung beim Eindunsten sehr geringe Mengen, aber immer doch nicht zu übersehende Spuren von Base, die nach dem Neutralisiren mit Salzsäure ebenfalls das Chlormethylat unverkennbar nachzuweisen gestatten. — Schüttelt man die wässrige Reactionsflüssigkeit wiederholt mit immer neuen Mengen Aether aus, so liefert jede neue Aetherausschüttelung beim Eindunsten wieder einen solchen spurenweisen Rückstand von Base, während, sobald man der Silberoxydreactions-Lösung einen entsprechenden Zusatz von Alkali zusetzt, sofort die ätherische Schicht beim Durchschütteln intensiv gelbe Farbe zeigt und nun in so reichlicher Menge die Base gelöst enthält, dass sich durch noch ein- bis zweimaliges Ausschütteln mit Aether die Reactionsflüssigkeit an Base erschöpfen lässt. — Könnte es hiernach fast den Eindruck machen, als handele es sich bei der Reaction mit Silberoxyd nur um einen mechanischen Vorgang derart, dass der Aether Spuren der wässrigen Lösung des Ammoniumhydroxydes aufgenommen habe, — so möchte ich doch vor der Hand auf die eingehendere Besprechung dieser Frage hier noch nicht eingehen.

Verseifung des γ-Amidochinolin-Jodmethylates mit Aetzkali.

Löst man das Jodmethylat in Wasser auf und fügt conc. Kalilauge hinzu, so tritt eine Trübung ein, welche aber beim Schütteln sofort wieder verschwindet. Wendet man dagegen Stückchen festen Aetzkalis an, so tritt durch Ausscheidung von Oeltröpfchen eine Trübung ein, die beim Schütteln mit Aether verschwindet. Die ätherische Ausschüttelung ist gelb gefärbt und die gleiche Lösung erhält man auch, wenn man

die mit Lauge erhaltene Reactionsflüssigkeit mit Aether ausschüttelt.

Wird die abgehobene und filtrirte, event. durch ein Stückchen festes Aetzkali getrocknete, ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, so wird von letzterer die im Aether gelöste Base vollkommen aufgenommen und beim Eindampfen der charakteristisch fluorescirenden, salzsauren Lösung resultiren die bei 310° schmelzenden Kryställchen von γ-Amidochinolin-Chlormethylat.

Wird die bei der Verseifung mit Alkali erhaltene ätherische Lösung der Base nach dem Trocknen und nach allem möglichen Reinigen zum Eindunsten gebracht oder auch auf dem Wasserbade eingedampft, so hinterbleibt ein gelbliches Oel, das sich je nachdem, mehr oder weniger schnell, aber schliesslich immer in farblose Krystalle umwandelt, welche sich zweifellos durch ihre Zersetzung bei 130°, sowie durch ihre anderen Eigenschaften als das nämliche kohlensaure Salz kennzeichnen, welches auch aus der in Aether nicht gelösten Ammoniumhydroxyd-Base durch Kohlensäure-Aufnahme entsteht (vergl. S. 186).

Hiernach zeigen die Halogenalkylate des γ-Amidochinolins bei der Verseifung, einerseits durch Silberoxyd, andererseits durch Alkali, wenn auch nicht ganz vollkommen das gleiche, so doch ein im Princip durchaus ähnliches Verhalten, wie es von Claus und Howitz[1]) zuerst für die Alkylate der p-Alkoxychinoline nachgewiesen worden ist, wie es aber für die Alkylate der o-Alkoxychinoline[2]) schon nicht mehr ganz zutrifft, so dass in Betreff der Leichtigkeit, mit welcher die durch Silberoxyd entstehenden Ammoniumhydroxyde auch ohne Hinzukommen von Alkali in die in Aether löslichen Alkyliden-Chinoliniumbasen übergehen, die quaternären γ-Amidochinolinverbindungen etwa eine mittlere Stellung zwischen den p-Alkoxy- und den o-Alkoxy-Chinolinderivaten einnehmen.

Dieses Auftreten der quaternären Basen aus den γ-Amidochinolinalkylaten in den zwei verschiedenen Modificationen erinnert, wenn auch in gewisser Beziehung in einer gegensätz-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 517 ff.

[2]) Das. 54, 15 ff. — Vergl. auch Claus u. Gutzeit, das. 52, 18 ff.

lichen Tendenz, an die zwei Formen, in denen die quaternären Basen der Papaverinalkylate[1]), als erste beliebig in einander überführbar, erhalten werden. Nur dass bei diesen Papaverinderivaten die wahren Ammoniumhydroxyde die weniger beständigen Verbindungen repräsentiren, welche ebenso wohl beim Eindampfen wie beim Eindunsten ihrer wässrigen Lösungen unter Wasserabgabe in die ätherlöslichen, zumeist ölförmigen Alkylidenbasen übergehen und dem entsprechend auch nur in wässriger Lösung bestehende, in fester Form nicht erhältliche, Carbonate bilden, während umgekehrt von den beiden quaternären γ-Amidochinolinbasen allemal die durch Alkalien entstehenden, ätherlöslichen Alkylidenverbindungen die unbeständigeren Formen sind, an feuchter Luft Wasser aufnehmen und mit Vorliebe und Begierde in krystallisirte, beständige kohlensaure Salze übergehen.

Im übrigen sind inzwischen auch für die benzolseitig amidirten Chinoline, und zwar nicht nur für die einfachen Verbindungen, sondern auch für eine ganze Anzahl, in verschiedener Hinsicht weiter substituirter Amidochinoline die Untersuchnngen über ihre Alkylatderivate und deren Umsetzungen fortgeführt worden. Hat sich dabei im Allgemeinen herausgestellt, dass die quaternären Basen fast aller dieser Amidochinoline in den zwei Modificationen als wasserlösliche Ammoniumhydroxyde und als ätherlösliche Alkylidenchinoliniumbasen existiren, so hat sich andererseits das interessante Resultat ergeben, dass in Betreff der Beständigkeit der beiden Formen und der Ueberführbarkeit der einen in die andere durch geringe Verschiedenheiten in der Zusammensetzung, oft in Folge von scheinbar ganz untergeordneten Substitutionsunterschieden, auch bei diesen Chinolinderivaten eine Mannigfaltigkeit in den Reactionsverschiebungen bedingt ist, wie wir sie wohl für keine andere Körperklasse in so ausgesprochener Weise kennen. Jedenfalls dürfte diesem Material gegenüber die immer wiederkehrende Behauptung, „auch diese in Aether löslichen Basen seien die Ammoniumhydroxyde“, endlich aus unserer Wissenschaft verschwinden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 527ff. — Eine ausführliche Untersuchung über neue Papaverinderivate werde ich mit Kassner in einer folgenden Mittheilung veröffentlichen. Cl.

Eingehendere Mittheilungen über diese Reactionen, wie namentlich auch über die Beziehungen dieser Alkyliden-Amidochinoliniumbasen zu chinolonartigen Derivaten sollen einer anderen Gelegenheit vorbehalten bleiben.

γ-Acetamidochinolin: $\begin{matrix} H \\ CH_3CO \end{matrix} > \overset{\gamma}{N} - C_9H_6N + H_2O.$

Wie sich im Verlauf unserer weiteren Untersuchungen ergeben hat, ist die in der früheren Notiz von Claus und Howitz[1]) beiläufig als das Acetylderivat mit dem Schmelzp. 90° angeführte Verbindung nicht dieses Derivat, sondern das essigsaure Salz des γ-Amidochinolins, und überhaupt entsteht die Acetverbindung gar nicht durch einfaches Kochen der Base mit Eisessig, vielmehr ist dazu die Mitwirkung von Essigsäureanhydrid unerlässlich.

Am besten erhält man die Acetverbindung, wenn man das γ-Amidochinolin in Eisessig löst, Essigsäureanhydrid im Ueberschuss zufügt und ungefähr eine halbe Stunde lang auf dem Sandbade am Luftkühler kocht. Der Kolbeninhalt färbt sich hierbei dunkel — bräunlich —; giesst man ihn nach beendeter Reaction in Wasser oder auf Eis, so findet keinerlei Ausscheidung statt, erst beim Neutralisiren mit Soda scheidet sich die Acetverbindung in Form eines schmutzig weissen, flockigen Niederschlages aus. In kaltem Wasser ist derselbe fast unlöslich.

Löst man ihn in heissem Wasser auf und kocht noch einige Minuten lang mit Thierkohle, so scheiden sich aus der filtrirten Lösung beim Erkalten längere, farblose, glänzende Nadeln aus, welche getrocknet bei 172° schmelzen.

Durch Alkalien wird die Acetverbindung schon in der Kälte verseift, ebenfalls theilweise durch conc. Schwefelsäure. Conc. Salzsäure verseift sie erst in der Wärme. Die Acetverbindung krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, sublimirt unzersetzt und schmilzt alsdann bei 176°.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	8,82	8,84 %.
	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
C	70,97	70,55 %
H	5,38	5,59 „ .

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 238 Anm.

γ-Acetamidochinolin-Jodmethylat:

$$\begin{matrix} H \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\overset{\gamma}{N}-C_9H_6N\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix}.$$

Im Gegensatz zum γ-Amidochinolin, das sich, wie erwähnt, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl verbindet, findet bei der Acetylverbindung weder bei gewöhnlicher Temperatur noch überhaupt unter 100° Addition statt.

Zur Darstellung des Jodmethylates der Acetylverbindung muss man dieselbe mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl in ein Rohr einschliessen und 6—8 Stunden lang im Schiessofen auf 120° erhitzen. Bei dieser Temperatur findet vollständige Addition von Jodmethyl statt. Der Röhreninhalt ist zusammengeschmolzen und gelb gefärbt. Nach dem Reinigen mit Aether, löst man das Jodmethylat in Alkohol in der Wärme auf und kocht kurze Zeit mit Thierkohle.

Aus der filtrirten Lösung scheidet sich sehr bald das Jodmethylat in gelbgefärbten Krystallblättchen aus, welche getrocknet, bei 250° sich schwärzen und bei 291° unter Zersetzung schmelzen.

In kaltem Wasser ist dieses Jodmethylat nur wenig löslich.

Aus Wasser krystallisirt es in der gleichen Krystallform und Farbe wie aus Alkohol.

Nach der Analyse sind die Krystalle wasserfrei.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O . CH_3J$:	Gefunden:
J	38,67	38,55 %.

Ueber das charakteristische Verhalten, welches das γ-Amidochinolin beim Versuch, es in Salzsäure- oder Bromwasserstoffsäurelösung zu diazotiren, ist schon in der Notiz von Claus und Howitz das Wesentliche[1]) angegeben. Während in der Lösung von Salzsäure — vorausgesetzt, dass diese genügend concentrirt ist, um überhaupt zu reagiren — ohne Weiteres[2]) unter Entwicklung von Stickstoff die Ersetzung des Amidorestes durch Chlor erfolgt und das bei 30° schmelzende, auch

[1]) A. a. O. S. 237 ff.

[2]) Das heisst so, dass in keinem Augenblick der Umsetzung das Vorhandensein auch nur einer Spur von einem Diazoprodukt durch die so empfindliche Kupplungsreaction mit R-Salz nachgewiesen werden kann.



aus Kynuren durch Phosphorpentachlorid dargestellte γ-Chlorchinolin in guter Ausbeute gebildet wird, tritt in der Bromwasserstoffsäurelösung, man mag die Bedingungen der Reaction sonst abändern, wie man will, auf Zugabe von jeder Spur Natriumnitrit Entwicklung von rothen Dämpfen (neben Salpetrigsäure auch Stickoxyd) ein und als wesentliches Produkt wird das auch beim directen Bromiren des γ-Amidochinolins so leicht entstehende β-Brom-γ-amidochinolin vom Schmelzp. 202°—203° erhalten. Der Nachweis des Vorhandenseins eines Diazosalzes (durch Erzeugung eines Azofarbstoffes) kann auch hier in keinem Stadium des Reactionsverlaufes beobachtet werden. Indess sind die früheren Angaben dahin zu vervollständigen, dass dieses β-Brom-γ-amidochinolin, wenn auch bei weitem das Hauptprodukt, doch nicht das einzige Produkt der Nitritreaction in Bromwasserstoffsäure-Lösung ist, sondern dass es, wenn man nicht mit zu geringen Quantitäten gearbeitet hat, stets gelingt, nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Bromamidoverbindung, aus dem alkalisch gemachten Filtrat durch Destillation mit Wasserdampf wenigstens definirbare Mengen des γ-Bromchinolins zu isoliren, welches zuerst von Claus und Howitz[1]) aus Kynuren durch Bromphosphor dargestellt worden ist, und dessen damals unter Vorbehalt zu 25° angegebenen Schmelzpunkt Dr. Frobenius jetzt zu 29°—30° constatirt hat. In untergeordnetem Grade tritt demnach auch für Bromwasserstoff diejenige Art der Umsetzung zwischen γ-Amidochinolin und Salpetrigsäure ein, welche für die Chlorwasserstoffsäure die Hauptreaction ausmacht.

β-Jod-γ-amidochinolin: [Strukturformel: H, C, NH₂, C, HC, C, CJ, HC, C, CH, C, N, H] + H_2O.

Nimmt man die Salpetrigsäure-Reaction in Jodwasserstoffsäure vor, so ist der Verlauf der nämliche wie für Bromwasserstoff.

---

[1]) A. a. O. S. 234.

Beim Lösen des γ-Amidochinolins in concentrirter Jodwasserstoffsäure bildet sich zunächst das jodwasserstoffsaure Salz, welches sich in rothgefärbten Krystallnädelchen ausscheidet und erst nach grösserem Säurezusatz in Lösung geht.

Trägt man in diese eisgekühlte Lösung tropfenweise die berechnete Menge Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, ein, so erzeugt jeder einfallende Tropfen eine starke Entwicklung von salpetriger Säure und Jodausscheidung: Eine Diazoreaction mit R-Salz ist auch hier nicht zu erhalten.

Neutralisirt man nach beendeter Einwirkung des Natriumnitrits mit conc. Kalilauge, so fällt ein flockig weisser Niederschlag unter Verschwinden des Jodes aus. Derselbe ist in heissem Wasser reichlich löslich und scheidet sich beim Erkalten in feinen, farblosen Nädelchen aus, welche bei 197° schmelzen. Dieser hohe Schmelzpunkt spricht offenbar dagegen, dass ein Jodchinolin entstanden sei, er giebt vielmehr der Annahme Raum, dass analog wie beim Diazotiren in Bromwasserstoffsäure, ein Jodamidochinolin entstanden ist, wofür auch das Analysenresultat spricht.

Aus 1 Grm. γ-Amidochinolin wurden 1,65 Grm. reines Jodamidochinolin, entsprechend einer Ausbeute von 88 %, gewonnen.

Beim Destilliren des alkalischen Filtrates mit Wasserdampf ging nichts über, folglich ist auch kein Jodchinolin entstanden.

Die lufttrocknen, aus kochendem Wasser erhaltenen Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser, das sie beim Erhitzen auf 110°—120° abgeben:

	Berechnet für $C_9H_7N_2J + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,25	6,26 %.
	Berechnet für $C_9H_7N_2J$:	Gefunden:
J	47,04	46,81 %.

γ-Jodchinolin:

```
          H        J
          C        C
     HC       C        CH
                            .
     HC       C        CH
          C        N
          H
```

Nach den mit Jodwasserstoffsäure gemachten Erfahrungen blieb für die Darstellung dieser Verbindung kein anderer Weg,

als der, die Diazotirung in conc. Schwefelsäure vorzunehmen und dann zu versuchen, das γ-Diazosulfat in irgend einer Weise mit Kupferjodür zur Umsetzung zu bringen.

Dieser Operation treten aber grosse Schwierigkeiten entgegen, da das γ-Amidochinolin nur in conc. Schwefelsäure vollkommen diazotirbar ist, während in verdünnter Schwefelsäure nur in geringer Menge die Diazoverbindung entsteht und sich sogleich zersetzt. Ebenso wenig lässt sich das γ-Amidochinolin in mässig verdünnter Schwefelsäure, wie sie Grau [1]) bei Herstellung der benzolseitig substituirten Jodchinoline aus den betreffenden Amidochinolinen benutzte, zu einer beständigen Diazoverbindung diazotiren. Die Diazotirung muss unter gänzlichem Wasserausschluss vollzogen werden, und fügt man dann die Jodkaliumlösung hinzu, so wird durch die Schwefelsäure das meiste Jod ausgeschieden, aber kaum Jodchinolin gebildet.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen ist es uns endlich gelungen, auf die folgende Weise wenigstens die zur Untersuchung nöthige Menge des Präparates, freilich immer noch mit recht ungünstiger Ausbeute, zu beschaffen. Dabei ist besonders zu betonen, dass alle Operationen in der Kälte bei einer Temperatur unter 0° auszuführen sind.

2 Grm. γ-Amidochinolin werden in 20 Grm. conc. Schwefelsäure gelöst, und dazu etwas mehr als die molekulare Menge fein gepulvertes Natriumnitrit unter beständigem Umrühren und Eiskühlung gefügt. Nach beendeter Diazotirung trägt man den Diazobrei in eine conc. Lösung von 6—8 Grm. Jodkalium, welche Kupferpulver suspendirt enthält, unter beständigem Umrühren langsam ein. Trägt man umgekehrt die Jodkaliumlösung in die Diazoverbindung, so ist die Ausbeute noch weit geringer. Es folgt eine starke Jodausscheidung und Gasentwicklung, welche nach erneutem Zusatz von Kupferpulver wieder lebhafter wird und nach ungefähr zwei Stunden völlig beendet ist.

Darauf macht man stark alkalisch und unterwirft das Ganze der Destillation mit Wasserdampf, wobei die Base in kleinen, weissen Flocken von krystallinischem Gefüge übergeht.

---

[1]) Claus u. Grau, dies. Journ. [2] 48, 161 ff.

Dieselbe ist in Wasser in der Kälte unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in kleinen, farblosen Nädelchen oder auch in Prismen, welche längere Zeit der Luft ausgesetzt, sich an der Oberfläche bräunen.

Beim Erhitzen schmelzen sie bei 97°, sublimiren unzersetzt und schmelzen dann bei 100°. In Salzsäure ist das Jodchinolin in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich.

Aus den angewendeten 2 Grm. γ-Amidochinolin gewinnt man in der angegebenen Weise nur 0,3 Grm. Jodchinolin.

Eine bessere, ungefähr 4—5 Mal grössere Ausbeute wird erzielt, wenn man statt in Schwefelsäure in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 diazotirt. Dieses Verfahren leidet aber an dem Uebelstande, dass keine vollständige Diazotirung zu erreichen und die gebildete Diazoverbindung kolossal unbeständig ist. Man muss sehr schnell arbeiten und sofort, nachdem alles Natriumnitrit eingetragen ist, in die Jodkaliumlösung giessen und in der oben angegebenen Weise fortfahren. Es nimmt ungefähr nur $^1/_3$ des angewandten γ-Amidochinolins an der Umsetzung theil und es ist daher rathsam, aus der vom Jodchinolin befreiten Lösung das unveränderte γ-Amidochinolin durch Ausschütteln mit Aether zurückzugewinnen.

Um alles entstandene Jodchinolin durch Destillation mit Wasserdampf zu entfernen, ist es Hauptbedingung, den Kolbeninhalt vor der Destillation stark alkalisch zu machen.

Die Krystalle des γ-Jodchinolins sind wasserfrei. — Bei der Jodbestimmung wurde erhalten:

	Berechnet für C_9H_6JN:	Gefunden:
J	49,80	49,43 %.

Das Platindoppelsalz des γ-Jodchinolins:

$$\left(\overset{\gamma}{J}.C_9H_6N\left\langle{H \atop Cl}\right.\right)_2.PtCl_4,$$

fällt aus der salzsauren Lösung des γ-Jodchinolins auf Zusatz von Platinchloridlösung als orangefarbener, krystallinischer Niederschlag, der bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in dem sich nur wenig löst, Zersetzung erleidet, aus kochender Salzsäure aber umkrystallisirt werden kann. Die dabei erhaltenen kurzen, orangerothen Nadeln sind wasserfrei, beginnen

beim Erhitzen in der Capillare sich gegen 160°—170° zu schwärzen und erleiden bei 185° Zersetzung unter Jodabscheidung.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}J_2N_2 . 2HCl + PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	21,11	21,16 %.

γ-Jodchinolin-Jodmethylat: $\overset{\gamma}{J} . C_9H_6N\langle^{CH_3}_{J}$. Die Addition der beiden Componenten erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur und ist bei Anwendung eines Ueberschusses von Jodmethyl nach 12stündigem Stehen in gut verschlossenem Gefäss eine vollständige. — Das entstandene Jodmethylat ist in kaltem Wasser kaum löslich, wird aber von kochendem Wasser reichlich gelöst und krystallisirt aus dieser Lösung in zarten, röthlichgelben, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 155° anfangen, sich dunkel zu färben, und bei 251° unter bedeutender Volumzunahme Zersetzung erleiden.

Es ist damit das siebente, nach der Theorie zu erhaltende Monojodchinolin dargestellt. Nach den früheren Angaben von Claus und Grau stellen sich die 7 Isomeren betreffs ihrer Schmelzpunkte folgendermaassen:

1. α-Jodchinolin (aus α-Chlorchinolin) Schmelzp. 52°—53°.
2. β-Jodchinolin (directe Jodirung) Schmelzp. 62°—63°.
3. γ-Jodchinolin (aus γ-Amidochinolin) Schmelzp. 100°.
4. ana-Jodchinolin (aus ana-Amidochinolin) Schmelzp. 100°.
5. p-Jodchinolin (aus p-Amidochinolin) Schmelzp. 88°.
6. m-Jodchinolin (aus m-Amidochinolin) Schmelzp. 103°.
7. o-Jodchinolin (aus o-Amidochinolin) Schmelzp. 136°.

Die γ-Jod- und die ana-Jod-Verbindung stimmen hiernach im Schmelzpunkt genau überein, sie unterscheiden sich aber wesentlich in den Eigenschaften ihrer Platinsalze, sowie in ihrer Fähigkeit, Jodmethyl, resp. andere Halogenalkyle, zu addiren.

Das β-Jodchinolin, als welches das durch directe Jodirung des Chinolins erhaltene Produkt anzusprechen ist, endlich auch aus dem oben beschriebenen β-Jod-γ-amidochinolin durch Diazotirung der Amidogruppe und Einführung von Wasserstoff an Stelle der Diazobindung darzustellen, ist uns bis jetzt wenigstens nicht in so weit gelungen, dass wir die

Verbindung in zur Definition genügender Menge rein erhalten hätten; doch sollen die Versuche nochmals wieder aufgenommen werden.

Nitrirung des γ-Amidochinolins.

Löst man das γ-Amidochinolin in Eisessig und fügt dazu Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3, so erfolgt weder in der Kälte noch in der Wärme eine Nitrirung, in beiden Fällen bildet sich nur das salpetersaure Salz des γ-Amidochinolins. Verwendet man statt dieser Salpetersäure rothe, rauchende Säure, so findet in der Kälte ebenfalls Nitrirung nicht statt, erwärmt man aber 2—4 Stunden lang auf dem Wasserbade dann ist unter diesen Umständen Einwirkung erfolgt, und wenn man nun die Reactionsmasse in Wasser giesst, dann erfolgt die Abscheidung eines gelben Produktes, das nach dem Trocknen und Filtriren eine bei 300° noch nicht schmelzende Substanz repräsentirt.

In Wasser und Alkohol ist diese Verbindung schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in kleinen gelben Nädelchen, welche sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, wie durch ihre Krystallform und durch ihr Verhalten beim Erhitzen als identisch mit dem aus Kynuren entstehenden Nitroderivat erweisen; so dass unter diesen Versuchsbedingungen die Ersetzung der Amidogruppe durch Hydroxyl neben der Nitrirung erfolgt sein dürfte.

Zu dem gleichen Resultat gelangt man bei derselben Behandlung der Acetylverbindung mit rauchender Salpetersäure, insofern dabei zunächst die Verseifung des Acetylrestes stattfindet und dann die Reaction den nämlichen Verlauf nimmt.

Dinitro-γ-amidochinolin: $(NO_2)_2 . \overset{\gamma}{N}H_2 . C_9H_4N$.

Zu einem wesentlich anderen Resultat gelangt man, wenn man die Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure in Schwefelsäure-Lösung ausführt. Zu der Auflösung von 5 Grm. γ-Amidochinolin in Schwefelsäurehydrat trägt man unter guter Kühlung ein kaltes Gemisch von 8 Grm. rauchender Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) und 25 Grm. Schwefelsäurehydrat tropfenweise unter beständigem Umrühren ein, — die anfangs bräunliche

schwefelsaure Lösung färbt sich dabei zusehends intensiver roth und hat man nicht von vorne herein zu viel Schwefelsäure zum Lösen des γ-Amidochinolins genommen, so erstarrt schliesslich das Ganze zu einer butterartigen Consistenz. Man lässt die Nitrirung so lange in der Kältemischung stehen, bis eine Probe, in Wasser gegossen, eine Ausscheidung bewirkt, was meist nach dem Eintragen aller Salpeterschwefelsäure der Fall ist. Am besten giesst man dann das ganze Nitrirungsgemisch unter Umrühren in, durch einige Eisstücke gekühltes, Wasser: Der gelbe, flockige Niederschlag wird abgesaugt und ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt.

Die so gereinigte und getrocknete Substanz zersetzt sich beim Erhitzen in der Capillare plötzlich bei einer Temperatur von etwa 195° unter Entwicklung rothbrauner Dämpfe. Sie ist im getrockneten Zustand selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter löst sie sich in Alkohol, ist aber aus beiden Lösungsmitteln nicht krystallinisch zu erhalten. Erst durch Auflösen in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 und Versetzen mit Wasser bis zur Trübung und Abfiltriren dieser nach 24stündigem Stehen erfolgten Ausscheidung und durch Wiederholen dieses Verfahrens mit dem Filtrate erhält man schliesslich einen ganz reingelben, flockigen Niederschlag. Derselbe krystallisirt aus Wasser und Alkohol zu gleichen Theilen in kleinen, goldgelben Nädelchen, die beim Erhitzen bei 203° Zersetzung erleiden.

Nach den Analysen hat diese Verbindung die oben angeführte Zusammensetzung eines Dinitroderivats des γ-Amidochinolins.

	Berechnet für $(NO_2)_2 . C_9H_6N_2$:	Gefunden:
C	46,15	46,77 %
H	2,56	2,81 „
N	23,93	23,51 „.

Offenbar sind in dieser interessanten Dinitroamidoverbindung durch den Eintritt der Nitrogruppen nicht nur die basischen Eigenschaften des Amidorestes vollständig aufgehoben, sondern es ist auch die Basicität des Chinolinstickstoffs so gut wie gänzlich zurückgedrängt, denn von verdünnten Säuren wird die nitrirte Verbindung erst in der Siedehitze aufgelöst

und scheidet sich aus diesen Lösungen beim Erkalten wieder säurefrei aus. — Mit Platinchlorid lässt sich allerdings, wie unten gezeigt wird, ein Doppelsalz herstellen, allein, abgesehen davon, dass die Darstellung desselben nur in stark salzsaurer Lösung bei einem grossen Ueberschuss von conc. Säure möglich ist, erleidet dieses Salz auch sehr leicht, schon beim Auswaschen mit verdünnter Salzsäure Dissociation.

In gleicher Weise ist das Dinitro-γ-amidochinolin auch nicht im Stande, mit Jodmethyl sich zu einem Additionsprodukt zu vereinigen, und ebenso endlich sind alle unsere Versuche vergeblich gewesen, die nach der Analyse zweifellos noch vorhandene Amidogruppe der Diazotirungsreaction zugänglich zu machen.

Dagegen wird das Dinitro-γ-amidochinolin von verdünnten Alkalilaugen spielend leicht und zwar mit rother Farbe aufgelöst, und wenn man in der Wärme eine etwas concentrirtere Lösung z. B. in Natronlauge herstellt, so krystallisiren beim Erkalten einer solchen Lösung goldgelbe, flache Nadeln des Natriumsalzes heraus, welche sich in Wasser unzersetzt auflösen und auf Zusatz von Säuren wieder die ursprüngliche Nitroverbindung vom Zersetzungspunkt 203° abscheiden.

Nach allen diesen Reactionen wird man kaum im Zweifel darüber sein können, dass wenigstens eine der beiden Nitrogruppen an den Pyridinrest für Wasserstoff in unmittelbare Beziehung zu der γ-ständigen Amidogruppe getreten ist und durch diese Beziehung diese, für eine Amidoverbindung immerhin bemerkenswerthen Reactionen hervorgerufen hat. Indessen, wenn sich auch wohl noch mancherlei andere Gesichtspunkte anführen liessen, um die Auffassung, dass die Nitrirung des γ-Amidochinolins in der erwähnten Weise vor sich gegangen ist, plausibel zu machen, — auf den directen, experimentellen Nachweis derjenigen Stellen, welche die Nitrogruppen eingenommen haben, möchten wir gerade in diesem Falle am allerwenigsten verzichten, und es wird sich daher noch später reichlich Gelegenheit finden, auf diesen Gegenstand zurückzukommen, wenn erst nach Beschaffung des dazu nöthigen Materials auch directe Ortsbestimmungen mit in Betracht gezogen werden können.



Platindoppelsalz: $\left[(NO_2)_2 . N\overset{\gamma}{H}_2 . C_9H_4N\left\langle{H \atop Cl}\right.\right]_2 . PtCl_4.$

Löst man das Dinitro-γ-amidochinolin in der Wärme in überschüssiger conc. Salzsäure auf und versetzt diese Lösung mit einer Platinchloridlösung, gleichfalls in Salzsäure, so erfolgt keine Fällung. Erst bei längerem Stehen im Exsiccator krystallisirt das Salz in orangegelben, derben Plättchen und Säulchen allmählich aus, die nach dem Trocknen beim Erhitzen in der Capillare gegen 218° sich zersetzen und, wie gesagt, beim Zusammenkommen mit Wasser leicht dissociiren.

	Berechnet für $(C_9H_6N_4O_4)_2 . H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	22,12	22,04 %.

Ausser dem im Vorstehenden beschriebenen Dinitroderivat des γ-Amidochinolins entsteht bei der angegebenen Methode der Nitrirung immer noch ein zweites Produkt, das sich allerdings nur in sehr untergeordneter Menge bildet, aber doch stets in nicht zu übersehender Menge erhalten werden kann.

Neutralisirt man nämlich die, nach dem Ausfällen der Dinitroverbindung mit Wasser abfiltrirte, saure Flüssigkeit mit Alkali, so weist schon die während des Abstumpfens der sauren Reaction sich einstellende rothe Färbung der ganzen Lösung darauf hin, dass sich in der letzteren noch Substanz befindet, ohne dass indessen eine Ausscheidung unter diesen Umständen einträte. — Verwendet man aber statt eines fixen Alkalis zu dieser Neutralisation Ammoniak, dann entsteht unter nur geringer Färbung der Flüssigkeit die Abscheidung eines hellgelben Niederschlags.

Von dem durch Wasser ausgeschiedenen ersten Produkt, ist diese, erst bei der Neutralisation mit Ammoniak ausfallende Substanz einmal durch ihre relativ grössere Löslichkeit in Wasser und in Alkohol wesentlich verschieden, dann aber unterscheidet sie sich von demselben auch durch ihren Zersetzungspunkt, der sich für das rohe Präparat bei 275°, für das aus wässrigem Alkohol umkrystallisirte Präparat zu 285° bestimmt.

In verdünnter Salzsäure scheint auch diese Verbindung in der Kälte nur wenig löslich zu sein, von den fixen Alkalien, namentlich von ganz verdünnten, dagegen wird sie mit rother

Farbe sehr leicht aufgenommen, und aus einigermaassen concentrirteren, in der Wärme hergestellten Lösungen der letzteren Art krystallisirt nach einigem Stehen das Alkalisalz in kleinen, dunkelgelben Krystallnädelchen aus. Beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure wird dann aus solchem Salz wieder ein hellgelber Niederschlag ausgeschieden, der in seinem Zersetzungspunkt (gegen 280°) wieder mit der Ausgangssubstanz übereinstimmt, dessen weitere, eingehendere Untersuchung aber aus Mangel an Material vor der Hand noch verschoben werden musste, um bei dem so kärglich bemessenen Material wenigstens zunächst die empirische Zusammensetzung dieser zweiten Verbindung möglichst sicher feststellen zu können.

In dieser Beziehung haben denn die verschiedenen, von Dr. Frobenius ausgeführten Analysen allerdings auch gut übereinstimmende Resultate ergeben, so dass die Zusammensetzung wohl nur noch zwischen den beiden Formeln:

$$C_{18}H_{12}N_7O_7 \text{ oder } C_{18}H_{10}N_7O_7,$$

schwankend erscheinen kann, denn:

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{18}H_{12}N_7O_7$:	$C_{18}H_{10}N_7O_7$:	1.	2.
C	49,3	49,5	50,10	50,05 %
H	2,7	2,29	2,71	2,83 „
N	22,38	22,47	22,45	22,46 „.

Danach erschien von 2 Mol. γ-Amidochinolin unter Abgabe von 4, resp. 6 Atomen Wasserstoff die Atomsumme: N_3O_7, ($=3\,NO_2 + O$?) aufgenommen. Für eine eingehendere Interpretation des Vorganges wird es erst noch eines weiteren Studiums bedürfen, zu dem vor der Hand das erforderliche Material zu beschaffen ist.

Mononitro-γ-amidochinolin: $\overset{\beta}{N}O_2.\overset{\gamma}{N}H_2.C_9H_5N + H_2O$.

Nachdem die bisher beschriebenen Untersuchungen über die Nitrirung des γ-Amidochinolins bereits nahezu abgeschlossen waren, ist es uns zuletzt noch gelungen, ein Verfahren aufzufinden, mittelst dessen in ziemlich glatter Weise die Mononitrirung des γ-Amidochinolins zu erreichen ist. — Das Verfahren besteht darin, dass man das feste, feinzerriebene schwefelsaure

Salz[1]) des γ-Amidochinolins in das 7—8fache Gewicht rother, rauchender Salpetersäure unter guter Kühlung einträgt. In dem Grade, als sich das Salz löst, färbt sich die Salpetersäure intensiver roth, nach vollständiger Lösung des Salzes lässt man die Reactionsmasse noch etwa 1 Stunde lang in der Kältemischung stehen und tropft sie dann erst unter Umrühren auf fein gestossenes Eis. — Dabei scheidet sich in guter Ausbeute ein schwach gelb gefärbter Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen und Trocknen als Rohprodukt beim Erhitzen in der Capillare bei 203° Zersetzung erleidet.

Von den vorherbeschriebenen Nitrirungsprodukten unterscheidet sich diese Verbindung dadurch, dass sie in heissem Wasser und in Alkohol bedeutend leichter löslich ist. Aus verdünnter, wässriger Lösung krystallisirt sie in (über 2 Cm.) langen, gelben, stark lichtbrechenden Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und, in der Capillare erhitzt, bei 207° Zersetzung erleiden.

Die Krystallwasserbestimmung führt bei 120° zu constantem Gewicht.

	Berechnet für $C_9H_7N_3O_2 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	8,70	8,77 %.

Die Elementarbestimmungen des entwässerten Präparates ergaben:

	Berechnet für $C_9H_7N_3O_2$:	Gefunden:
C	57,14	56,96 %
H	3,70	3,97 „
N	22,22	22,38 „.

Danach ist dieses Präparat zweifellos das gesuchte Mononitroderivat und, wie seine Eigenschaften schliessen lassen, aller Wahrscheinlichkeit nach dasjenige Nitroderivat des γ-Amidochinolins, welches die Nitrogruppe in der β-Stellung des Pyridinringes enthält. — Denn auch diese Verbindung wird von den fixen Alkalien, selbst in ganz verdünnten wässrigen

[1]) Das schwefelsaure Salz wird am schnellsten und bequemsten in der passenden Form erhalten, wenn man in einer Schale die Base mit der berechneten Menge Schwefelsäurehydrat zusammenreibt, indem man die letztere tropfenweise unter guter äusserer Kühlung der Schale zugiebt.

Lösungen, leicht gelöst; und beim Eindunsten solcher Lösungen im Vacuumexsiccator erhält man z. B.:

die Natriumverbindung: $Na.C_9H_6N_3O_2$,

in kleinen, nahezu farblosen Kryställchen, die in Wasser leicht löslich sind, durch verdünnte Salzsäure unter Abscheidung des (bei 207° sich zersetzenden) Nitroamidochinolins zerlegt werden und bei der Natriumbestimmung folgendes Resultat finden liessen.

	Berechnet für $Na.C_9H_6N_3O_2$:	Gefunden:
Na	10,9	10,48 %.

Verdünnten Säuren gegenüber besitzt dieses Mononitro-γ-amidochinolin fast gar nicht mehr die Eigenschaften einer Base, und wenn es auch gelingt, durch Versetzen der alkoholischen Lösung unserer Verbindung mit der entsprechenden Menge conc. Salzsäure

das salzsaure Salz: $NO_2.NH_2.C_9H_5N\langle{}^{H}_{Cl}$,

krystallisirt in Form farbloser Nädelchen zu erhalten, so besteht dieses Salz nur bei Abwesenheit von Wasser und erleidet beim Zusammenkommen mit Wasser sofort Dissociation.

Auch das Platindoppelsalz:

$$\left(NO_2.NH_2.C_9H_5N\langle{}^{H}_{Cl}\right)_2.PtCl_4,$$

entsteht nur aus stark saurer Lösung in conc. Salzsäure und scheidet sich nach Zusatz einer salzsauren Platinchloridlösung aus einer solchen Lösung nach einiger Zeit Stehen in wohlausgebildeten, orangerothen Krystallen ab. Dieselben geben beim Trocknen nichts ab und erleiden bei 210° Zersetzung. Beim Zusammenkommen mit Wasser wird sofort Dissociation bewirkt.

	Berechnet für $(C_9H_7N_3O_2)_2.H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	24,65	24,59 %.

Gegen Jodmethyl, und damit gegen Halogenalkyle überhaupt, zeigt sich dieses Nitro-γ-amidochinolin indifferent: unfähig, eine additionelle Verbindung einzugehen. Auch in denjenigen Versuchen, in denen das Erhitzen der Ingredientien im geschlossenen Rohr Stunden lang auf 150° getrieben war,



konnte nicht die geringste Spur eines gebildeten Jodmethylats aufgefunden werden.

Endlich auch in dem Verhalten unserer Verbindung gegen salpetrige Säure giebt es sich deutlich zu erkennen, welch eine wesentliche Beeinflussung in ihrer Reactionsfähigkeit die Amidogruppe durch den Eintritt des Nitrorestes erfahren. Denn auch in diesem Mononitroderivat des γAmidochinolins erscheint nach unseren bisherigen Erfahrungen eine Diazotirung in keiner Weise mehr möglich, und selbst für den einfachsten derartigen Vorgang, nämlich die Einführung von Wasserstoff an Stelle des Amidorestes durch Salpetrigsäure-Ester in statu nascendi (in complexer Reaction) haben uns bisher alle, uns sonst zur Erleichterung dieser Umsetzung zur Verfügung stehenden Hülfsmittel vollkommen im Stich gelassen.

In jedem Fall werden die weiteren Studien zur definitiven Ortsbestimmung dieser Nitroprodukte des γ-Amidochinolins auch in anderer Richtung fortgesetzt.

Freiburg i. B., Anfang August 1897.

CLXXX. Zur Kenntniss des α-Amidochinolins;

von

Ad. Claus und S. Schaller.

(Vorläufige Mittheilung.)

Im Anschluss an die in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen über das γ-Amidochinolin und seine Derivate musste es ein ganz besonderes Interesse bieten, auch das α-Amidochinolin dem analogen Studium der entsprechenden Reactionen zu unterziehen, insofern sich ja wohl aus der vergleichenden Bearbeitung der beiden Reihen von Amidoverbindungen am sichersten und besten ein directer Einblick in die wesentlichsten Verschiedenheiten des Functionswerthes für die α- und γ-Beziehung am Chinolinkern erwarten liesse. — So wenig verlockend freilich sich das bis jetzt in ähnlicher Richtung vorliegende, noch äusserst lückenhafte

Material[1]) auf den ersten Blick ansieht, — nach den über die Beständigkeit des γ-Amidochinolins gemachten Erfahrungen liess sich kein Grund absehen, warum das α-Amidochinolin so viel unbeständiger sein sollte, um sich nicht aus α-Chlor-, resp. α-Bromchinolin durch Umsetzung mit Ammoniak direct darstellen zu lassen.

Wir waren daher kaum sehr überrascht, als sich diese Erwartung richtig bestätigt fand und wir gleich beim ersten, in dieser Richtung unternommenen Versuch eine ganz befriedigende Ausbeute an α-Amidochinolin erhielten. — Allerdings als dann die Ausführung der Umsetzungsreaction in verschiedener Weise abzuändern und zu verbessern versucht wurde, da zeigte sich, dass die Verhältnisse doch nicht so einfach liegen, und dass wir zufällig gerade für den ersten Versuch das einzig anwendbare Verfahren gewählt hatten.

Ohne auf die mannigfaltigen Versuche, mit deren Durchführung sich Hr. Schaller sehr eingehend beschäftigt hat und über die er an anderem Orte berichten wird, hier im einzelnen einzugehen, sei nur das Wichtigste kurz zusammengestellt.

Mit trocknem Ammoniakgas, auch wenn die Temperatur bis zum Sublimiren des α-Chlorchinolins (230°) gesteigert wird, und ebenso mit ätherischer Ammoniaklösung lässt sich die Umsetzung nicht erreichen.

Desgleichen giebt mit Ammoniak gesättigter Alkohol beim Erhitzen im Rohr bis gegen 170° keine Reaction, auch nicht wenn mit Aether versetzt. Es hinterbleibt vielmehr beim Eindunsten des Röhreninhalts nur unverändertes α-Chlorchinolin. Erst wenn der Röhreninhalt mehrere Stunden lang auf 200° erhitzt war, kennzeichnet in den erkalteten Röhren die reichliche Krystallisation von Chlorammonium die vollzogene Reaction, aber die letztere ist nicht in dem gewünschten Sinne verlaufen, sondern unter diesen Umständen hat die alkoholische Ammoniaklösung bemerkenswerther Weise nach der folgenden Gleichung:

$$C_2H_5 . O . NH_4 + \overset{\alpha}{Cl} . C_9H_6N = NH_4Cl + C_2H_5 . \overset{\alpha}{O} . C_9H_6N,$$

α-Aethoxychinolin (den gewöhnlichen Carbostyriläther)

[1]) Ann. Chem. 282, 373 ff.

gebildet und demnach als Ammoniumalkoholat gewirkt: eine Wirkungsweise, für die, unseres Wissens, noch kein Analogiefall bekannt ist.

Nur mit ganz conc. wässrigem Ammoniak, am besten wenn man der Reactionsmasse so viel festes Ammoniumcarbonat zusetzt, dass das Ganze einen Brei bildet, gelingt es, das Chloratom des α-Chlorchinolins gegen den Amidrest auszutauschen. Wie die specielleren Untersuchungen jedoch gezeigt haben, ist es auch dafür, um ein einigermaassen befriedigendes Resultat zu erhalten, immerhin nöthig, dass die Einwirkungstemperatur mehrere Stunden lang innerhalb ganz bestimmter Grenzen gehalten wird, und dass sie namentlich eine bestimmte Höhe nicht übersteigt. — Und selbst dann kann immer nur ein Theil des α-Chlorchinolins in die Amidoverbindung umgelagert werden, während ein anderer Theil in Carbostyril übergeht. — Während unter 170° auch das concentrirteste wässrige Ammoniak gar nicht auf α-Chlorchinolin einwirkt, beginnt die Reaction bei etwa 180° und verläuft nach unseren Erfahrungen am günstigsten zwischen 200°—210°, so dass sich eine praktische Vorschrift zur Darstellung des α-Amidochinolins folgendermaassen zusammenfassen lässt.

5 Grm. α-Chlorchinolin werden mit 5 Grm. Ammoniumcarbonat zusammengerieben, dieses Gemisch mit etwa 15 Ccm. möglichst conc. Ammoniak in Röhren eingefüllt und die letzteren nach dem Zuschmelzen sodann 5—6 Stunden lang auf 200°—210° erhitzt. — Dabei ist namentlich darauf zu achten, dass die Temperatur nicht wesentlich höher steigt, da bei weiter gesteigerter Temperatur das α-Amidochinolin in dieser wässrig-ammoniakalischen Reactionsflüssigkeit umgekehrt in Carbostyril übergeht und z. B. durch längeres Erhitzen auf 240°—250° vollständig in letzteres umgewandelt werden kann.

Dass die Reaction den richtigen Verlauf genommen hat, erkennt man daran, dass die erkalteten Röhren sich mit durchaus fest gewordener, krystallisirter Masse erfüllt zeigen, in der man die perlmutterglänzenden Krystallblättchen der Amidoverbindung neben den Nadeln des Carbostyrils unterscheiden kann, während, wenn nicht genügend erhitzt war, der Röhreninhalt neben wässriger Flüssigkeit auch mehr oder weniger ölartige, geschmolzene Masse, von unverändertem

α-Chlorchinolin herrührend, erkennen lässt. Man wird in einem solchen Fall eben noch einmal 2—3 Stunden lang auf 200° bis 210° zu erhitzen haben, bis die erkalteten Röhren das vorgeschriebene Aussehen zeigen.

Die Reaction so zu leiten, dass sich ausschliesslich nur α-Amidochinolin als einziges Umsetzungsprodukt bildet, scheint, wie gesagt, nach allen unseren Beobachtungen nicht möglich. Im günstigsten Fall werden durchschnittlich aus 10 Grm. α-Chlorchinolin 4 Grm. Amidoderivat erhalten, eine Ausbeute, die nahezu 50 % der theoretischen Berechnung entspricht.

Was die Isolirung des gebildeten α-Amidochinolins aus der Reactionsmasse betrifft, so wird der krystallisirte Rohrinhalt, nach dem Absaugen und Auswaschen mit kaltem Wasser, direct der Destillation mit nicht gespanntem Wasserdampf unterworfen, wobei alles etwa unverändert gebliebene α-Chlorchinolin übergetrieben und ohne Verlust wiedergewonnen wird. Sobald keine öligen Tropfen mehr übergehen und das condensirte Dampfwasser klar abläuft, wird der Dampfstrom unterbrochen und die event. heiss filtrirte Reactionslösung in ein Krystallisirgefäss zum Abkühlen gebracht. Dabei krystallisirt das α-Amidochinolin ebenso wie das Carbostyril so gut wie quantitativ aus, und diese beiden Substanzen trennt man am besten dadurch, dass man sie nach dem Trocknen mit Benzol ausschüttelt, von dem das α-Amidochinolin leicht und vollständig aufgenommen wird, während das Carbostyril ungelöst bleibt. — Aus der abgehobenen Benzollösung hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Benzols das α-Amidochinolin als rasch erstarrende Masse, die aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird.

Das so gewonnene α-Amidochinolin:

H H
C C
HC C CH
HC C CNH$_2$,
C N
H

löst sich in heissem Wasser sehr leicht auf und krystallisirt aus solcher Lösung beim Erkalten in grossen, farblosen oder schwach gelblich schillernden Blättchen, die auch von Aether, Alkohol und Benzol leicht gelöst werden, dagegen wie in

kaltem Wasser, so auch in Chloroform und Petroläther fast unlöslich sind. Das α-Amidochinolin sublimirt ausserordentlich leicht zu grossen, perlmutterglänzenden Krystallplättchen, so dass sich auch diese Eigenschaft recht gut ausnutzen lässt, um es von dem bedeutend schwerer sublimirenden Carbostyril zu trennen, das sich übrigens beim Sublimiren auch durch die Form, in der sich seine Krystalle nadelförmig ansetzen, scharf gegen das α-Amidochinolin abhebt.

Die Krystalle des α-Amidochinolins sind wasserfrei und schmelzen in der Capillare bei 125°. — Die analytischen Bestimmungen hatten folgendes Ergebniss.

	Berechnet für $C_9H_8N_2$:	Gefunden:
C	75,00	75,14 %
H	5,55	5,84 „
N	19,44	19,56 „.

Bei längerer Berührung mit concentrirteren Alkalilaugen wird das krystallisirte α-Amidochinolin allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur unter Entbindung von Ammoniak und unter Bildung von Carbostyril angegriffen, — daher ist die Methode, das α-Amidochinolin vom Carbostyril durch Ausschütteln mit Alkalien zu befreien, nicht zu empfehlen, da nach unseren Erfahrungen dabei stets auch Ammoniakentwicklung wahrnehmbar wird, wenn die Lauge eben stark genug ist, um das Carbostyril auch wirklich zu lösen. — Verdünntere Alkalilösungen wirken erst beim Erhitzen in höherer Temperatur, die Hydrolyse in Ammoniak und Carbostyril veranlassend, ein. Auch beim längeren Erhitzen mit Säuren tritt die Umsetzung des α-Amidochinolins mit Wasser zu Ammoniak und Carbostyril ein, so dass sich gegenüber den benzolseitig amidirten Chinolinen in Betreff dieser, an aliphatische Amine erinnernden, Reactionsfähigkeit das α-Amidochinolin ebenso wie das γ-Amidochinolin scharf und charakteristisch abheben. Im Uebrigen aber finden sich doch auch in dem α-Amidochinolin die allgemeinen Eigenschaften der Amidochinoline überhaupt im Wesentlichen unentstellt wieder.

Von Salzen, mit deren genauerer Untersuchung Herr Schaller noch eingehend beschäftigt ist, sei zunächst hier nur angeführt:

Das Platinchloriddoppelsalz:

$$\left(\overset{\alpha}{N}H_2 . C_9H_6N\left\langle{H \atop Cl}\right.\right)_2 . PtCl_4 + 2H_2O.$$

Dieses Salz fällt aus der salzsauren Lösung des α-Amidochinolins auf Zusatz von Platinchloridlösung direct in Form eines gelben, schweren Krystallpulvers aus. — In Wasser, auch in kochendem ist es kaum löslich, dagegen wird es von conc. Salzsäure beim Erhitzen reichlich gelöst und krystallisirt aus solcher Lösung beim Erkalten in glänzenden, orangegelben Nadeln, die ebenso wie das Krystallpulver 2 Mol. Wasser enthalten.

	Berechnet für $(C_9H_8N_2)_2 . H_2PtCl_6 + 2H_2O$:	Gefunden:
$2H_2O$	4,9	5,41 %.
	Für das entwässerte Salz:	
Pt	27,83	27,66 %.

Das α-Amidochinolin-Jodmethylat:

$$\overset{\alpha}{N}H_2 . C_9H_6N\left\langle{J \atop CH_3}\right. ,$$

bildet sich durch directe Vereinigung der beiden Componenten bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, z. B. ist bei Wasserbadtemperatur die Addition binnen 2 Stunden vollzogen. — Das schwachgelb gefärbte Reactionsprodukt wird sodann mit Aether zerrieben und erschöpfend ausgewaschen, und der Rückstand aus Alkohol, event. nach Entfärben mit Thierkohle, umkrystallisirt. Man erhält so farblose Nadeln und spiessige Säulen, die bei 245° schmelzen und offenbar dasselbe Jodmethylat darstellen, zu welchem Roser auf anderem Wege, nämlich aus dem α-Jodchinolin-Jodmethylat durch Umsetzung mit Ammoniak gekommen ist.

In Wasser ist das Jodmethylat leicht löslich und krystallisirt aus der wässrigen Lösung nach genügender Concentration in soliden, farblosen, prismatischen Krystallen. Auch diese Krystalle enthalten kein Krystallwasser und nehmen, wie überhaupt auch alle die anderen Formen des Jodmethylats, unter der Einwirkung des Lichts namentlich mit der Zeit eine gelbliche, schliesslich röthliche Färbung an.

α-Amidochinolin-Chlormethylat:

$$\overset{\alpha}{NH_2} . C_9H_6N\langle^{Cl}_{CH_3} .$$

Diese Verbindung haben wir sowohl aus dem Jodmethylat direct durch Umsetzung mit Chlorsilber, wie auch aus den verschiedenen, bei der Zersetzung des Jodmethylats mit Silberoxyd, resp. mit Alkali erhaltenen basischen Produkten durch Aufnehmen in Salzsäure dargestellt. Es ist ein farbloses, in Wasser sehr leicht lösliches, in Alkohol etwas schwerer lösliches Präparat, das in farblosen, feinen, seidenartig glänzenden Nädelchen krystallisirt und bei 265° schmilzt (Roser 268°).

Verseifung des α-Amidochinolin-Jodmethylats.

Von ganz besonderem Interesse erscheint das Verhalten der quaternären Basen, welche aus den Alkylaten des α-Amidochinolins bei der Zersetzung mittelst Silberoxyd oder Alkali entstehen, insofern sich hierbei nach einer bestimmten Richtung ein sehr wesentlicher Unterschied im Gegensatz zu dem Verhalten der analogen Derivate des γ-Amidochinolins geltend macht.

Während nämlich beim Verseifen mit Alkalien die Produkte aus den entsprechenden α-Amido- und γ-Amido-Verbindungen sich durchaus gleich verhalten: in beiden Fällen aus conc. Lösungen gelbliche Oele, die sich beim Verdünnen mit Wasser in diesem auflösen, andererseits beim Schütteln mit Aether unter allen Umständen von diesem vollständig aufgenommen werden und beim Verdunsten der abgehobenen ätherischen Lösungen in beiden Fällen zunächst wieder als gelbe Oele erscheinen, die an der Luft unter Wasser- und Kohlensäureaufnahme in krystallisirte farblose Carbonate übergehen, — erhält man mittelst feuchtem Silberoxyd aus den Alkylaten des α-Amidochinolins eine wässrige, basisch reagirende Lösung, welche direct, auch ohne Zusatz von Alkali, beim Schütteln mit Aether beträchtliche Mengen der Methylenammoniumbase an den Aether abgiebt, während unter den gleichen Umständen bei der Zersetzung der γ-Amidoverbindungen (vergl. vorhergehende Abhandlung S. 186) so gut wie nichts vom Aether aufgenommen wird.

Recht prägnant kommt dieser Unterschied der beiden Reactionen zur Erscheinung, wenn man beide Versuche neben einander mit demselben frisch bereitetem Silberoxyd, womöglich in zwei ganz gleichen Gefässen mit gleichen Mengen Substanz und Reagentien ausführt. Während die Aetherausschüttlung aus der Silberoxydreation der γ-Amidoverbindung beim Eindunsten so gut wie nichts hinterlässt, hinterbleibt aus der Aetherausschüttlung der gleichen Reaction mit der α-Amidoverbindung eine ansehnliche Menge ölartiger Base — und während nun aus der restirenden, wässrigen Basenlösung der letzteren (α-Amido-)Reaction nach Zugabe von freiem Alkali eine zweite Aetherausschüttlung kaum eine grössere Menge der gelösten Alkylenbase, als wie die erste Ausschüttlung liefert, wird aus der basischen Reactionsflüssigkeit, die aus dem γ-Amidochinolin-Jodmethylat durch Silberoxyd erzeugt ist, überhaupt erst nach dem Zusatz von Aetzalkali Alkylidenbase von dem Aether — und zwar nun gleich in reichlicher Menge — aufgenommen. Dass es hierbei nicht das durch Silberoxyd gebildete, quaternäre Ammoniumhydroxyd selbst sein kann, das in diesem letzteren Fall vom Aether gelöst wird, sondern dass dieses in Aether unlösliche Ammoniumhydroxyd unter der Einwirkung des Alkali erst in eine ganz andere Verbindung übergeführt, in eine neue, in Aether lösliche und von ihm wesentlich verschiedene Base umgewandelt wird — das wird nach dem Augenschein dieser Reaction Niemandem mehr zweifelhaft sein können. — Und wenn ich auch zugeben will, dass man auf Grund der alleinigen Beobachtung der einzigen, sich für das α-Amidochinolinjodmethylat vollziehenden Reactionen wohl noch die Anschauung für gerechtfertigt ansehen konnte, „es sei hier das quaternäre Ammoniumhydroxyd selbst als solches in Aether löslich"; — nach der Erkenntniss desjenigen Verlaufes, welchen die eben beschriebene Reaction mit γ-Amidochinolin-Jodmethylat nimmt[1]), wird man diese Ansicht nicht mehr als haltbar vertreten können, sondern man wird eben constatiren müssen, dass, wie bei den γ-Amidoderivaten der Uebergang der quaternären Ammoniumhydroxyde in die

[1]) Und auf analoge Vorgänge bei anderen Chinolinderivaten ist schon verschiedentlich und wiederholt aufmerksam gemacht worden. Cl.

ätherlöslichen Alkylidenbasen erst unter dem Einfluss von Aetzalkalien erfolgt, die gleiche Umwandlung sich leichter, auch ohne Mitwirkung von freiem Alkali, für die Ammoniumhydroxyde der α-Amidochinolinderivate von selbst vollzieht, wie sich ja auch umgekehrt hier die Alkylidenbasen wieder von selbst, durch Wasser- und Kohlensäureaufnahme aus der Luft, in die Carbonate zurückverwandeln: — eine Reaction, die sonst, bei ganzen Gruppen anders substituirter Chinoline, für die entsprechenden, ätherlöslichen Alkylidenammoniumbasen unter keinen Umständen zu erreichen ist.

Es liegt eben hier wieder eines von den lehrreichen Beispielen vor, welche so recht schlagend zeigen, wie sehr gerade in der Chinolinreihe der Verlauf der Reactionen im Einzelnen uuter Umständen durch geringfügige, scheinbar ganz untergeordnete Differenzen in der Zusammetzung der Versuchsobjecte beeinflusst und modificirt sein kann, wie ungerechtfertigt es daher erscheinen muss, aus den Ergebnissen einer einzelnen Untersuchung die Grundlage allgemeiner theoretischer Ableitungen und Anschauungen machen zu wollen, und wie im Gegentheil erst das in vielseitiger Weise erweiterte Studium der nach den verschiedensten Richtungen hin verfolgten und durchgeführten Reactionen den richtigen Einblick in das wirkliche Wesen der chemischen Vorgänge gewinnen lässt.

Dass übrigens die ätherlöslichen Basen die so vielfältig angefochtene Zusammensetzung von Alkylidenammoniumbasen in der That haben, ist gegenwärtig speciell an einigen Derivaten des Papaverins durch die Analyse festgestellt. Ich werde die darauf bezügliche Untersuchung, die ich gemeinschaftlich mit Dr. O. Kassner ausgeführt habe, in einer folgenden Abhandlung zur Mittheilung bringen.

Freiburg i. B., Mitte August 1897.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XX. Beiträge zur Kenntniss der Paratoluolsulfinsäure;

von

A. Hälssig.

Trotz der grossen Anzahl von Arbeiten über die Sulfinsäuren zeigen sich doch manche Lücken in der Erforschung der Reactionsfähigkeit dieser Säuren; besonders war das Verhalten der p-Toluolsulfinsäure gegen Ammoniak und dessen Abkömmlinge, Amine, Hydrazine, Hydroxylamine, Oxime und Aldoxime noch nicht bekannt. Ich unternahm daher auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. E. von Meyer die folgenden Untersuchungen in dieser Richtung.

I. Einwirkung von Ammoniak und aromatischen Aminen auf p-Toluolsulfinsäure.

A) Ammoniak und p-Toluolsulfinsäure.

Leitet man in eine Lösung von p-Toluolsulfinsäure in absolutem Alkohol oder Aether trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung ein, so fällt ein weisses Produkt aus, welches sich aus der alkoholischen Lösung völlig mit Aether fällen lässt. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol und ist unlöslich in Benzol und Aether. Aus Alkohol krystallisirt es in wasserhellen Nädelchen, welche bei 175° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. Da der Körper mit Natronlauge Ammoniak abspaltete, so lag die Vermuthung nahe, dass das Ammoniumsalz der p-Toluolsulfinsäure entstanden war.

Die Analyse bestätigte dies:

1. 0,2293 Grm. Substanz lieferten 0,4079 Grm. CO_2 = 48,49 % C und 0,1329 Grm. H_2O = 6,42 % H.

2. 0,1435 Grm. Substanz gaben 10,6 Ccm. N bei 23° u. 747 Mm. Druck = 8,13 % N.

3. 0,3053 Grm. Substanz gaben 0,3945 Grm. $(NH_4)_2PtCl_6$ = 8,18 % N.

	Berechnet für $C_6H_4.CH_3.SO_2NH_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	48,60	48,49 %	—	—
H	6,36	6,42 „	—	—
N	8,09	—	8,13	8,18 %.

Löst man dagegen p-Toluolsulfinsäure in heissem, trocknem Benzol, worin dieselbe (entgegen den Angaben) ziemlich schwer löslich ist, und leitet Ammoniakgas bis zur Sättigung ein, so erhält man ebenfalls ein weisses Produkt; dasselbe schmilzt aber noch nicht bei 250°, zeigt jedoch schon bei 180° beginnende Zersetzung unter Braunfärbung. Dieses Resultat war um so auffallender, als bei den beiden Versuchen möglichst mit Ausschluss von Feuchtigkeit gearbeitet worden war. Die erhaltene Substanz ist leicht in Wasser löslich, schwerer in heissem, absolutem Alkohol, fast unlöslich dagegen in Benzol und Aether und entwickelt beim Behandeln mit Natronlauge Ammoniak. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,3286 Grm. Substanz gaben 0,5428 Grm. CO_2 = 45,05 % C und 0,1751 Grm. H_2O = 5,92 % H.

0,2119 Grm. Substanz lieferten 14,7 Ccm. N bei 28° und 753 Mm. Druck = 7,81 % N.

Es hatte sich nach diesen Werthen also das **Ammoniumsalz der p-Toluolsulfonsäure** gebildet.

	Berechnet für $C_6H_4.CH_3.SO_3NH_4$:	Gefunden:
C	44,44	45,05 %
H	5,82	5,92 „
N	7,40	7,81 „.

Zur Erforschung des Reactionsvorganges wurde die resultirende Mutterlauge eingedampft. Nach Verdunstung des Benzols hinterblieb ein Körper in röthlich gefärbten, derben Krystallen. Derselbe löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, ist in Wasser jedoch fast unlöslich. Aus kleinen Mengen absoluten Alkohols, welcher sich dazu am besten eignet, umkrystallisirt, bildet die Substanz wasserhelle Nadeln und schmilzt bei 76° (uncorr.) unzersetzt.

Die Analyse der längere Zeit im evacuirten Exsiccator getrockneten Substanz, die sich durch qualitative Versuche als stickstofffrei erwiesen hatte, ergab folgendes Resultat:

0,2383 Grm. Substanz lieferten 0,5326 Grm. CO_2 = 60,95 % C und 0,1068 Grm. H_2O = 5,06 % H.

Dieses Ergebniss liess schliessen, dass 2 Mol. p-Toluolsulfinsäure unter beiderseitiger Abgabe eines Wasserstoff- und Sauerstoffatoms zusammengetreten seien. Man muss daher annehmen, dass Ammoniak zuerst reducirend wirkte, wodurch, wie eben erwähnt, 2 Mol. p-Toluolsulfinsäure unter beiderseitiger Abgabe eines Wasserstoff- und Sauerstoff-Atoms und Umlagerung der Gruppe SO.OS zu $SO_2.S$ zu dem von R. Otto[1]) bereits erhaltenen und „p-Toluoldisulfoxyd" benannten Körper

$$C_6H_4.CH_3.SO_2.S.C_6H_4.CH_3$$

zusammentraten, wobei Wasser gebildet und ein drittes Mol. p-Toluolsulfinsäure zur Sulfonsäure oxydirt wurde, dieses bildete mit Ammoniak p-toluolsulfonsaures Ammonium. Die Reaction verläuft also im Sinne der folgenden Gleichung:

$$3\,C_6H_4.CH_3.SO_2H + NH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\,CH_3\\ SO_2S\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

$$+ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ SO_3NH_4\end{matrix}\right. + H_2O.$$

	Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2O_2$:	Gefunden:
C	60,43	60,95 %
H	5,03	5,06 „ .

Kocht man das erhaltene p-toluolsulfonsaure Ammonium mit conc. Salzsäure, so scheidet sich die freie p-Toluolsulfonsäure ab, welche durch ihre Krystallform und ihren Schmelzpunkt 92° erkannt wurde.

B) Anilin und p-Toluolsulfinsäure.

Fügt man zu einer alkoholischen oder ätherischen Lösung von p-Toluolsulfinsäure die äquimolekulare Menge Anilin, so erstarrt die gesammte Flüssigkeitsmenge zu einem Krystallbrei; dieser wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol, dann mit Aether gewaschen. Das erhaltene Produkt löst sich leicht in Wasser mit schwach saurer Reaction, ebenso ist es leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, unlöslich dagegen in Aether. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Substanz feine, verfilzte, weisse Nadeln vom Schmelzp. 118° (uncorr.); beim Stehen an der Luft färbt sie sich rasch gelb bis braun,

---

[1]) Ann. Chem. 145, 12.

ebenso bei längerem Erwärmen auf 80°; die zur Analyse verwendete Substanzmenge wurde deshalb im Vacuum bei 65° getrocknet.

0,1842 Grm. Substanz gaben 9,4 Ccm. N bei 23° und 755 Mm. Druck = 5,68 % N.

0,2265 Grm. Substanz gaben 11,8 Ccm. N bei 24° und 751 Mm. Druck = 5,74 % N.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen lieferten wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz schlecht übereinstimmende Resultate.

Mittelwerthe aus je 2 Analysen:

	Gefunden:	Gefunden:
C	62,88	62,86 %
H	5,99	5,96 „ .

	Berechnet für $C_6H_4.CH_3.SO_2H.C_6H_5.NH_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	62,65	62,88	62,86 %	—	—
H	6,00	5,99	5,96 „	—	—
N	5,62	—	—	5,68	5,74 % .

Es hatte sich somit, wie auch zu erwarten war, das Anilinsalz der p-Toluolsulfinsäure gebildet. Dasselbe zeigt beim höheren Erhitzen ein eigenthümliches Verhalten. Setzt man nach erfolgtem Schmelzen des Salzes das Erwärmen fort, so beginnt die geschmolzene Masse bei 160° zu sieden, und es destillirt ein Gemisch von Toluol, Anilin und Wasser ab, auch tritt deutlicher Geruch nach schwefliger Säure auf, und die Masse färbt sich prachtvoll dunkelblau. Die Temperatur wurde auf 200° erhalten, bis nichts mehr abdestillirte und dann die Masse erkalten gelassen. Man erhält auf diese Weise eine halbfeste Schmiere, die sich in Alkohol mit blauer Farbe löst, in Aether dagegen fast unlöslich ist. Diese blaue Schmiere wurde 3 Stunden lang mit Wasser am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten hatte sich aus der schwach blau gefärbten Flüssigkeit eine geringe Menge eines weissen Körpers abgeschieden, derselbe schmolz bei 240° (uncorr.), konnte aber in Folge der höchst geringen Ausbeute nicht analysirt werden; die übrige Schmiere war unverändert geblieben. Da sich auch durch Lösen derselben in Alkohol und Fällen mit Aether, Benzol, Ligroïn, Petroläther oder Wasser kein analysirbarer

Körper erlangen liess, so wurde versucht, durch Reduction dieses blauen Produkts einen Einblick in seine Constitution zu erlangen. Die blaue Schmiere wurde zu diesem Zwecke in Alkohol gelöst und mit Zinkstaub und Salzsäure behandelt; die Flüssigkeit gerieth in lebhaftes Sieden, und es entwich Schwefelwasserstoff. Beim Absaugen der schwach gelb gefärbten Reductionsflüssigkeit von dem vorhandenen Zinkschlamme färbte sich dieselbe intensiv grün und verharzte vollständig. Der Versuch wurde deshalb abgebrochen.

C) Einwirkung von o- und p-Toluidin auf p-Toluolsulfinsäure.

In derselben Weise wie das Anilinsalz wurden auch die Toluidinsalze erhalten. — p-Toluolsulfinsaures o-Toluidin bildet aus Alkohol umkrystallisirt schöne, wasserhelle Nadeln vom Schmelzp. 124° (uncorr.). Es löst sich leicht in Wasser, heissem Alkohol und Benzol, ist dagegen unlöslich in Aether. Beim stärkeren Erhitzen giebt es in ähnlicher Weise wie das Anilinsalz eine blauviolette Schmiere. Eine vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab:

0,2800 Grm. Substanz lieferten 13,5 Ccm. N bei 24° und 754 Mm. Druck = 5,33 % N.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}SO_2N$:	Gefunden:
N	5,32	5,33 %.

Das p-toluolsulfinsaure p-Toluidin krystallisirt aus Alkohol in verfilzten, weissen Nadeln vom Schmelzp. 140° (uncorr.) und zeigt ein gleiches Löslichkeitsverhalten, wie die o-Verbindung. Beim stärkeren Erhitzen giebt es eine prachtvoll rothviolette Schmiere.

0,1513 Grm. Substanz gaben 0,3548 Grm. CO_2 = 63,95 % C und 0,0869 Grm. H_2O = 6,38 % H.

0,2369 Grm. Substanz lieferten 11,8 Ccm. N bei 23° und 750 Mm. Druck = 5,50 % N.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	63,88	63,95 %	—
H	6,46	6,38 „	—
N	5,32	—	5,50 %.

D) m-Xylidin und p-Toluolsulfinsäure.

Das p-toluolsulfinsaure m-Xylidin wurde auf dieselbe Weise wie die Toluidinsalze erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 129,5 °/₀ (uncorr.). Es zeigt dasselbe Löslichkeitsverhalten wie die Toluidinsalze und liefert beim stärkeren Erhitzen eine braune Schmiere.

0,1775 Grm. Substanz lieferten 8,4 Ccm. N bei 24° und 757 Mm. Druck = 5,26 °/₀ N.

	Berechnet für $C_{15}H_{19}SO_2N$:	Gefunden:
N	5,06	5,26 °/₀.

II. Einwirkung von Hydrazinen auf p-Toluolsulfinsäure.

A) Phenylhydrazin und p-Toluolsulfinsäure.

Versetzt man eine alkoholische oder ätherische Lösung von p-Toluolsulfinsäure mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin, so erhält man unter starker Wärmeentwicklung einen dicken Brei von asbestartig verfilzten Krystallen. Derselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde aus grossen Mengen siedenden Alkohols, worin es noch am besten löslich ist, umkrystallisirt und bildet so äusserst feine, lange, asbestartig verfilzte Nadeln von weisser Farbe. Diese Substanz schmilzt bei 159°—160° (uncorr.) unter Zersetzung; sie ist unlöslich in Benzol und Aether; schwer löslich in heissem Wasser, Eisessig und siedendem Alkohol; löst sich jedoch leicht in Wasser nach Zusatz weniger Tropfen Alkali. Analyse des bei 120° getrockneten Körpers:

1. 0,1382 Grm. Substanz gaben 0,2892 Grm. CO_2 = 59,21 °/₀ C und 0,0722 Grm. H_2O = 6,02 °/₀ H.

2. 0,1530 Grm. Substanz gaben 0,3308 Grm. CO_2 = 58,87 °/₀ C und 0,0828 Grm. H_2O = 6,01 °/₀ H.

3. 0,1048 Grm. Substanz lieferten 10,1 Ccm. N bei 24° und 756 Mm. Druck = 10,68 °/₀ N.

4. 0,1228 Grm. Substanz gaben 0,1096 Grm. $BaSO_4$ = 12,32 °/₀ S.

	Berechnet für $C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2H.NH_2.NH.C_6H_5}$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	59,09	59,21	58,87 °/₀	—	—
H	6,06	6,02	6,01 „	—	—
N	10,61	—	—	10,68 °/₀	—
S	12,12	—	—	—	12,32 °/₀.

Es zeigte sich somit, dass trotz der grossen Reactionsfähigkeit von Phenylhydrazin nur Salzbildung eingetreten war.

B) Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Toluolsulfonchlorid.

Anknüpfend an E. Fischer's[1]) Untersuchung über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzolsulfonchlorid wurde 1 Mol. p-Toluolsulfonchlorid in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Phenylhydrazin versetzt. Es resultirte auf diese Weise ein Reactionsprodukt in Gestalt schöner, weisser Nadeln, welche aus Alkohol zwei Mal umkrystallisirt den Schmelzp. 155° (uncorr.) unter Zersetzung zeigten. Der erhaltene Körper ist relativ leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol und Aether. Er färbt sich schon beim Stehen im Exsiccator, wie auch im geschlossenen Präparatengläschen unter theilweiser Zersetzung braun.

1. 0,1775 Grm. Substanz gaben 0,3893 Grm. CO_2 = 59,10% C und 0,0853 Grm. H_2O = 5,34% H.

2. 0,2093 Grm. Substanz gaben 0,4592 Grm. CO_2 = 59,80% C und 0,1044 Grm. H_2O = 5,54% H.

3. 0,3523 Grm. Substanz lieferten 34,2 Ccm. N bei 25° u. 760 Mm. Druck = 10,77% N.

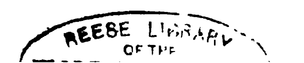
4. 0,1050 Grm. Substanz lieferten 10,2 Ccm. N bei 21° u. 750 Mm. Druck = 10,84% N.

Die Reaction ist demnach, wie zu erwarten, unter Bildung des Hydrazids: $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2.NH.NHC_6H_5\end{cases}$, verlaufen.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}SO_2N_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	59,50	59,10	59,80 %	—	—
H	5,35	5,34	5,54 „	—	—
N	10,68	—	—	10,77	10,84 %.

Sehr schwer ist der Körper von dem bei der Reaction gebildeten Phenylhydrazinchlorhydrat zu trennen, letzteres liess sich nur durch vielfaches Auswaschen mit heissem Wasser entfernen. Dieses neue Produkt möge analog dem von E. Fischer gefundenen Phenylbenzolsulfazid den Namen „Phenyl-p-toluolsulfazid“ erhalten. Auf die Zersetzungsverhältnisse werde ich unten zurückkommen.

---
[1]) Ann. Chem. 190, 132.





C) Einwirkung von Phenylhydrazinchlorhydrat auf p-Toluolsulfinsäure.

R. Escales[1]) berichtet über einen Körper, den er durch Einwirkung von Phenylhydrazinchlorhydrat auf Benzolsulfinsäure erhalten hatte. Derselbe erwies sich identisch mit einem von E. Fischer[2]) und W. Koenigs[3]) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzolsulfonchlorid erhaltenen und Phenylbenzolsulfazid benannten Körper. Unter der Voraussetzung, dass man auf diese Weise ebenfalls zu dem von mir durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Toluolsulfonchlorid erhaltenen Phenyl-p-toluolsulfazid gelangen könnte, wurden die wässrigen Lösungen von 16,5 Grm. p-Toluolsulfinsäure und 5 Grm. Phenylhydrazinchlorhydrat unter Zusatz von etwas Salzsäure auf dem Wasserbade längere Zeit digerirt. Die Flüssigkeit schied nach längerem Erwärmen einen Körper in weissen Kryställchen aus; sie wurde nun erkalten gelassen, wobei die Krystallmenge noch etwas zunahm. Das abgesaugte Produkt zeigte keinen constanten Schmelzpunkt (60°—80°), es wurde deshalb mit Aether mehrfach gewaschen, wobei der grösste Theil des Rohprodukts in Lösung ging. Der zurückbleibende Theil wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und zeigte gleiche Krystallform, gleichen Schmelzpunkt und gleiches Löslichkeitsverhalten wie das oben beschriebene Phenyl-p-toluolsulfazid. Durch die Analyse erwiesen sich beide Körper als identisch.

0,1831 Grm. Substanz gaben 0,2911 Grm. CO_2 = 59,65 % C und 0,0659 Grm. H_2O = 5,50 % H.

0,2307 Grm. Substanz lieferten 21,8 Ccm. N bei 30° und 756 Mm. Druck = 10,69 % N.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}SO_2N_2$:	Gefunden:
C	59,50	59,65 %
H	5,35	5,50 „
N	10,68	10,69 „.

Es war also auch auf die eben beschriebene Weise Phenyl-p-toluolsulfazid erhalten worden.

[1]) Ber. 18, 893.
[2]) Ann. Chem. 190, 132.
[3]) Ber. 10, 1531.

Der in Aether lösliche Theil des ursprünglichen Reactionsprodukts hinterblieb nach Verdampfen des ersteren in wasserhellen, säulenförmigen Krystallen und wurde an dieser Krystallform, wie auch am Schmelzp. 76° (uncorr.) und seinen Löslichkeitsverhältnissen als p-Toluoldisulfoxyd erkannt. Die Reaction verläuft demnach nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\SO_2H\end{matrix}\right. + C_6H_5NH.NH_2.HCl = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2CH_2\\SO_2S\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

$$+ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\SO_2NH.NH.C_6H_5\end{matrix}\right. + HCl + 2\,H_2O.$$

Erwärmt man Phenyl-p-toluolsulfazid mit verdünnter Natronlauge, so entwickelt sich lebhaft Stickstoff, und man kann deutlich die Bildung von Benzol am Geruche und den sich abscheidenden Oeltröpfchen wahrnehmen. Analog der von Escales aufgestellten Gleichung zerfällt das Phenyl-p-toluolsulfazid mit Natronlauge in Benzol, Stickstoff, p-toluolsulfinsaures Natrium und Wasser nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\SO_2NH.NH.C_6H_5\end{matrix}\right. + NaOH = C_6H_6 + N_2 + H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\SO_2Na\end{matrix}\right..$$

Diese Zerlegung ist als Verseifung aufzufassen, bei der sich neben $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\SO_2Na\end{matrix}\right.$ das hypothetische $C_6H_5NH.N\left\langle\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\right.$ bildet, welches sofort in C_6H_6, N_2 und H_2O zerfällt.

Ausserdem trat bei dem Erwärmen mit Natronlauge rothe Färbung und Abscheidung rother Krystalle auf, die von gebildeten Azokörpern herzurühren scheint. Die rothen Kryställchen schmolzen bei 65°, was auf Azobenzol (Schmelzp. 68°) hindeuten würde. Leider liess sich bei der äusserst geringen Menge keine Analyse ermöglichen.

D) Einwirkung von Hydrazinhydrat auf p-Toluolsulfinsäure.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung von p-Toluolsulfinsäure eine ebensolche von Hydrazinhydrat bis die Lösung alkalisch reagirt, so tritt Erwärmung ein. Nach eintägigem Stehen hatte sich aus der Lösung eine äusserst geringe Menge

weisser, nadelförmiger Krystalle ausgeschieden, welche den Schmelzp. 46° (uncorr.) zeigten, aber zur Analyse nicht hinreichten. Es lag höchst wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt der p-Toluolsulfinsäure vor; seine wässrige Lösung, mit Salzsäure gekocht und mit Ammoniak übersättigt, reducirte Silberlösung nicht. Beim Eindampfen der Mutterlauge entzieht der entweichende Wasserdampf stark Ammoniak. Zuletzt hinterblieb ein dickliches Oel, welches nach längerem Stehen zu einem Krystallsyrup erstarrte; dieser wurde scharf abgesaugt und zur Entfernung der noch anhaftenden Schmiere abgepresst. Man erhält so ein weisses Produkt, welches sich leicht in Wasser und Alkohol löst, weniger leicht ist es in Benzol und Aether löslich. Aus ganz wenig Alkohol umkrystallisirt, bildet es weisse, perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 107° (uncorr.) unter gleichzeitiger Zersetzung zu schmelzen beginnen und bei 140° fast völlig zersetzt sind. Versetzt man die wässrige Lösung dieses Körpers mit Salzsäure, so scheidet sich p-Toluolsulfinsäure ab, welche durch ihren Schmelzp. 85° (uncorr.) und ihre Krystallform identificirt wurde; die Lösung reducirte nach dem Uebersättigen mit Ammoniak Silberlösung. In Folge der äusserst geringen Ausbeute konnte nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt werden, diese ergab:

0,2142 Grm. Substanz lieferten 28,4 Ccm. N bei 23° und 755 Mm. Druck = 14,76 % N.

	Berechnet für $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\SO_2H\,.\,H_2N\,.\,NH_2\end{array}\right.$:	Gefunden:
N	14,89	14,76 %.

Es war demnach nur eine Salzbildung eingetreten. Die Substanz konnte schwierig trocken erhalten werden, da sie sich schon beim längeren Erwärmen auf 70° zersetzte.

E) Einwirkung von Hydrazinchlorhydrat auf p-Toluolsulfinsäure.

Auf dieselbe Weise, wie ich zu dem Phenyl-p-toluolsulfazid gelangt war, versuchte ich nun den Körper

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\SO_2HN\,.\,NH_2\end{array}\right.$$

darzustellen. Eine wässrige Lösung von Hydrazinchlorhydrat

wurde mit einem Ueberschusse an p-Toluolsulfinsäure, am besten hatte sich das Verhältniss von 1 Mol. Hydrazinchlorhydrat zu 3 Mol. p-Toluolsulfinsäure erwiesen, bei Gegenwart von etwas Salzsäure zum Sieden erhitzt und dann längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Es schied sich im Verlaufe dieser Operation ein Oel am Boden des Gefässes ab, und die Flüssigkeit begann sich zu trüben. Dieselbe wurde nun erkalten gelassen; hierbei schied sich ein Produkt in verfilzten, watteartigen Aggregaten ab und das Oel erstarrte zu einem festen Krystallkuchen. Das erstgenannte Produkt wurde abgesaugt und zur Entfernung noch vorhandener p-Toluolsulfinsäure und etwa gebildeten p-Toluoldisulfoxyds mit Alkohol und dann mit Aether mehrfach gewaschen. Der oben erwähnte Krystallkuchen erwies sich nach Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften als p-Toluoldisulfoxyd.

Das andere watteartig krystallisirte Produkt zeigte dagegen völlig abweichende Eigeeschaften; es ist verhältnissmässig leicht löslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Benzol und Aether. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, bildet es schöne, wasserhelle Nadeln und schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 180,5° (uncorr.) unter lebhafter Zersetzung. Die wässrige Lösung der Substanz reagirt schwach sauer und reducirt ammoniakalische Silberlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort. Das Produkt löst sich in Natronlauge ziemlich leicht und zeigt grosse Beständigkeit. Mit Natronlauge längere Zeit gekocht, wird dasselbe nicht zersetzt, sondern fällt auf Zusatz von Salzsäure unverändert wieder aus. Dieses Verhalten wässriger Natronlauge gegenüber ist bemerkenswerth, zumal da sich Natriumalkoholatlösung anders verhält (s. u.). Mit conc. Salzsäure längere Zeit gekocht, blieb die Substanz unverändert, selbst ein Erhitzen mit derselben im Rohre auf 150° führte keine Zersetzung herbei. Rothe, rauchende Salpetersäure greift dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, selbst in der Hitze tritt nur langsame Zersetzung ein. Zum Zwecke der Schwefelbestimmung musste das Einschlussrohr 2 Tage lang auf 300° erhitzt werden, um eine völlige Oxydation der Substanz herbeizuführen. Kürzeres und weniger hohes Erhitzen lieferte gänzlich falsche Resultate an Schwefelgehalt. Die Analysen lieferten folgende Werthe:

1. 0,1462 Grm. Substanz gaben 9,8 Ccm. N bei 14° und 768 Mm. Druck = 7,94% N.

2. 0,3677 Grm. Substanz lieferten 25 Ccm. N bei 14° und 757 Mm. Druck = 7,93% N.

3. 0,1838 Grm. Substanz gaben 0,3172 Grm. CO_2 = 47,06% C und 0,0908 Grm. H_2O = 5,48% H.

4. 0,1830 Grm. Substanz gaben 0,3207 Grm. CO_2 = 47,79% C und 0,0811 Grm. H_2O = 4,92% H.

5. 0,2299 Grm. Substanz gaben 0,4009 Grm. CO_2 = 47,55% C und 0,1012 Grm. H_2O = 4,89% H.

6. 0,3812 Grm. Substanz gaben 0,5038 Grm. $BaSO_4$ = 18,15% S.

Zur Aufklärung der Constitution des Körpers wurde versucht, das Natriumsalz desselben darzustellen; eine grössere Menge wurde deshalb in heissem, absolutem Alkohol gelöst und mit frisch bereiteter Natriumalkoholatlösung versetzt. Die Flüssigkeit trübte sich nach einiger Zeit und schied eine Natriumverbindung in perlmutterglänzenden Schüppchen ab, welche noch nicht bei 300° schmolz. Eine Natriumbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1595 Grm. Substanz gaben 0,0598 Grm. Na_2SO_4 = 12,15% Na.

Durch qualitative Versuche erwies sich das Salz als stickstofffrei, es war also eine Spaltung des ursprünglichen Produkts eingetreten, und das erhaltene Natriumsalz war p-toluolsulfonsaures Natrium (berechnet 11,85% Na).

Hierauf wurde versucht, die Acetylverbindung des neuen Körpers darzustellen, jedoch blieb ein Behandeln desselben mit Acetanhydrid ohne Erfolg. Eine in alkalisch-wässriger Lösung versuchte Benzoylirung lieferte nach längerem Schütteln der Flüssigkeit ein Produkt, welches in Wasser, Aether und Benzol unlöslich, in absolutem Alkohol schwer löslich ist. Aus letzterem umkrystallisirt, bildet es feine, weisse Nädelchen und schmilzt, langsam erhitzt, bei 209,5° unter lebhafter Zersetzung.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1163 Grm. Substanz lieferten 6,8 Ccm. N bei 11° und 749 Mm Druck = 6,85% N.

Eine Molekulargewichtsbestimmung der ursprünglichen Substanz liess sich nicht ermöglichen, da letztere in den dabei gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war, aus Phenol jedoch vor dem Erstarren desselben auskrystallisirte.

Aus den Analysenwerthen berechnet sich als empirische Formel die folgende: $C_{14}H_{18}S_2N_2O_5$, dieselbe verlangt folgende Werthe:

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.
C	46,93	47,06	47,79	47,55 %	—	—
H	5,08	5,48	4,92	4,89 „	—	—
N	7,82	—	—	—	7,94	7,98 %
S	17,88	18,15 %	—	—	—	—.

Weder aus der erhaltenen Benzoylverbindung, noch aus der durch Natriumalkoholat entstandenen Spaltung lassen sich bestimmte Schlüsse auf die Constitution der Substanz ziehen. Denkt man an die Bildung von Phenyl-p-toluolsulfazid aus Phenylhydrazinchlorhydrat und p-Toluolsulfinsäure, so wurde dabei durch den bei der Bildung von p-Toluoldisulfoxyd gewissermaassen frei gewordenen Sauerstoff das Wasserstoffatom der SO_2H-Gruppe mit einem Wasserstoffatom des Hydrazins unter Bildung eines Wassermoleküls wegoxydirt. Es lässt sich daher annehmen, dass die Bildung des oben beschriebenen Körpers in analoger Weise verlaufen ist. Man kann denselben dann auffassen als einen Abkömmling des Hydrazinhydrats:

$$\overset{\text{v}}{\text{NH}_2 . \text{NH}_3}\text{ (mit OH am fünfwertigen N)} \quad \text{bez.} \quad \text{O}\langle{}^{\text{NH}_3}_{\text{NH}_3}\rangle .$$

Nimmt man an, dass der Körper symmetrische Constitution habe, was man bei der grossen Beständigkeit desselben als höchst wahrscheinlich voraussetzen darf, so liesse sich folgende Structurformel als die wahrscheinliche aufstellen:

$$\text{O}\left\langle \begin{array}{l} \text{H}\overset{\text{v}}{\text{N}}\text{HO}_2\text{S} . \text{C}_6\text{H}_4 . \text{CH}_3 \\ \quad | \\ \text{H}\underset{\text{v}}{\text{N}}\text{HO}_2\text{S} . \text{C}_6\text{H}_4 . \text{CH}_3 \end{array} \right. .$$

Gegen dieselbe lässt sich jedoch einwenden, dass das Diamid trotz seines symmetrischen Baues sich wie eine einsäurige Base verhält. Zieht man diesen Grund in Betracht, so müsste man das erhaltene Produkt nach folgender Formel constituirt annehmen:

$$\begin{array}{l} \overset{\text{v}}{\text{NH}_3} . \text{OH} \\ | \\ \text{N}\left\langle \begin{array}{l} \text{O}_2\text{S} . \text{C}_6\text{H}_4 . \text{CH}_3 \\ \text{O}_2\text{S} . \text{C}_6\text{H}_4 . \text{CH}_3 \end{array} \right. \end{array} .$$

Merkwürdig wäre nur dann die Bildung von p-toluolsulfonsaurem Natrium bei der Behandlung mit Natriumalkoholat und die Bildung eines Benzoylderivats, welches nach dem erhaltenen Stickstoffwerth offenbar 1 Mol. H_2O weniger im Molekül enthält als das Ausgangsmaterial.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2S_2O_5$:	Gefunden:
N	6,30	6,85 %.

Es lässt sich nach den so gewonnenen Resultaten eine Constitutionsformel für vorliegenden Körper nicht mit Bestimmtheit angeben. Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf p-Toluolsulfonchlorid lässt sich der eben beschriebene Körper nicht darstellen, es bildete sich vielmehr dabei ein stark nach Mercaptan riechendes Gas, aber kein festes Produkt.

F) Einwirkung von asymmetrischem Methylphenylhydrazin auf p-Toluolsulfinsäure.

Von Wichtigkeit war es nun, festzustellen, ob secundäre Hydrazine in derselben Weise reagiren würden wie primäre. Zu diesem Zwecke wurde zu einer alkoholischen Lösung von p-Toluolsulfinsäure die äquimolekulare Menge unsymmetrisches Methylphenylhydrazin gegeben; es schied sich hierbei unter Erwärmung ein Produkt in seideglänzenden, verfilzten Nädelchen ab. Dasselbe löst sich verhältnissmässig leicht in Wasser, heissem Alkohol und Benzol, ist dagegen unlöslich in Aether und Ligroïn. Aus Alkohol zwei Mal umkrystallisirt, schmolz es bei 126° (uncorr.) unter Zersetzung. Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgenden Werth:

0,1450 Grm. Substanz gaben 12,8 Ccm. N bei 15° und 746 Mm. Druck = 10,09 % N.

	Berechnet für $C_6H_4\langle {CH_3 \atop SO_2H} . H_2N{=}N\langle {CH_3 \atop C_6H_5}$:	Gefunden:
N	10,07	10,09 %.

Es war also Salzbildung eingetreten.

Eine grössere Probe dieses Salzes wurde in heissem Wasser gelöst und mit etwas Salzsäure versetzt; hierauf wurde diese Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Die Flüssigkeit trübte sich hierbei und schied ein Oel am Boden

des Gefässes ab, welches beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrte. Dieses Produkt ist im Wasser und Benzol unlöslich, wenig löslich in Aether, löst sich dagegen ziemlich leicht in heissem Alkohol. Aus diesem umkrystallisirt, schmolz es bei 132° (uncorr.) unter Zersetzung. Mit Natronlauge gekocht, zersetzte sich das Produkt unter schwacher Gasentwicklung und Bildung von rothgefärbten Produkten, wahrscheinlich wie bei der Zersetzung des Phenyl-p-toluolsulfazids Azokörper, welche aber zufolge ihrer minimalen Menge nicht untersucht werden konnten. Bemerkenswerth ist noch, dass der Körper äusserst schwer von Spuren des p-Toluoldisulfoxyds, welches bei der Reaction ebenfalls gebildet wird, zu befreien ist. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,1495 Grm. Substanz gaben 13,8 Ccm. N bei 13° und 761 Mm. Druck = 10,87 % N.

0,1091 Grm. Substanz lieferten 0,2497 Grm. CO_2 = 62,42 % C und 0,0592 Grm. H_2O = 6,03 % H.

Diese Analysenwerthe stimmen für ein dem Phenyl-p-toluolsulfazid analog constituirtes Methylphenyl-p-toluolsulfazid nicht, indem die Theorie dann folgende Werthe erfordern würde:

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,87	62,42 %
H	5,80	6,03 „
N	10,14	10,87 „.

Am besten stimmen noch die Resultate mit der Annahme, dass 2 Mol. des p-toluolsulfinsauren Methylphenylhydrazins unter Wasseraustritt in Verbindung treten. Für diese Verbindung von der empirischen Formel $C_{28}H_{34}S_2O_3N_4$ berechnen sich folgende Werthe:

	Gefunden:	Gefunden:
C	62,45	62,42 %
H	6,32	6,03 „
N	10,41	10,87 „.

Aus Mangel an Material musste von einer weiteren Untersuchung dieses Produktes abgesehen werden.

Es wurde nun weiter versucht, das Methylphenyl-p-toluolsulfazid durch Einwirkung von p-Toluolsulfonchlorid auf Methylphenylhydrazin darzustellen. Hierbei resultirte jedoch eine

Schmiere, aus welcher sich ein festes Produkt nicht isoliren liess. Secundäre Hydrazine zeigen also ein anderes Verhalten gegen p-Toluolsulfinsäure als primäre.

III. Einwirkung von Hydroxylamin und dessen Abkömmlingen auf p-Toluolsulfinsäure.

A) Einwirkung von Hydroxylamin auf p-Toluolsulfinsäure.

Bringt man in wässriger Lösung äquimolekulare Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und p-Toluolsulfinsäure zusammen und neutralisirt hierauf mit kohlensaurem Natron, so erhält man kein Reactionsprodukt; verfährt man aber in der Weise, dass man eine wässrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit der berechneten Menge Soda neutralisirt und dadurch eine Lösung des freien Hydroxylamins darstellt, so erhält man nach dem Versetzen derselben mit der äquimolekularen Menge p-Toluolsulfinsäure und erfolgtem Eindampfen auf dem Wasserbade ein Produkt, welches aus Wasser in weissen, seideglänzenden Blättchen krystallisirt; diese schmelzen bei 137° (uncorr.) unzersetzt. Aus der ursprünglichen Lösung lässt sich der ebenerwähnte Körper mit Salzsäure nicht fällen, man erhält dann vielmehr die p-Toluolsulfinsäure unverändert zurück. Man muss mithin annehmen, dass sich in der Lösung zuerst das p-toluolsulfinsaure Salz des Hydroxylamins bildet, welches auf Zusatz von Salzsäure wieder in seine Componenten zerfällt. Die eben beschriebene Substanz wird durch kochende Salzsäure nicht zersetzt, Natronlauge zerlegt sie unter Entwicklung von Ammoniak.

Die vorgenommene Analyse ergab:

0,2177 Grm. Substanz lieferten 0,3932 Grm. CO_2 = 49,26% C und 0,1023 Grm. H_2O = 5,22% H.

0,3281 Grm. Substanz gaben 23,2 Ccm. N bei 9,5° und 766,5 Mm. Druck = 8,53% N.

	Berechnet für $C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{SO_2NH_2}$:	Gefunden:
C	49,12	49,26 %
H	5,26	5,22 „
N	8,19	8,53 „.

Es hatte sich also p-Toluolsulfonamid gebildet. Die Reaction dürfte derart verlaufen, dass sich zuerst in der Lösung das p-toluolsulfinsaure Salz des Hydroxylamins bildet, wie durch die Abspaltung der p-Toluolsulfinsäure durch Salzsäure erwiesen wurde, welches beim Eindampfen der Lösung unter Wasseraustritt in p-Toluolsulfonamid übergeht im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ SO_2\boxed{H.HO}NH_2\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ SO_2NH_2\end{matrix}\right. + H_2O.$$

B) Einwirkung von β-Dibenzylhydroxylamin auf p-Toluolsulfinsäure.

Schmilzt man β-Dibenzylhydroxylamin, welches nach dem von Behrend und Leuchs[1]) angegebenen Verfahren rein vom Schmelzp. 123° erhalten worden war, mit einem Ueberschuss, am besten der zweifach molekularen Menge p-Toluolsulfinsäure, und erwärmt die geschmolzene Masse höher, so kommt dieselbe bald durch eigene Reactionswärme in lebhaftes Sieden, wobei reichliche Mengen Benzaldehyd abdestilliren. Die flüssige Masse wurde erkalten gelassen und bildete dann einen stark nach Benzaldehyd riechenden, zähen Krystallsyrup. Derselbe wurde mit Aether angerührt, um den Benzaldehyd, überschüssige p-Toluolsulfinsäure und etwa gebildetes p-Toluoldisulfoxyd zu lösen. Der so erhaltene Krystallbrei wurde abgesaugt und mit Aether mehrfach gewaschen. Es hinterblieb nach dieser Behandlung ein in Blättchen krystallirendes Produkt, welches den Schmelzp. 75°—120° zeigte, also jedenfalls aus einem Gemisch mehrerer Körper bestand. Nun wurde versucht, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Benzol ein reines Produkt zu erhalten, der Schmelzpunkt blieb jedoch nach dreimaligem Umkrystallisiren derselbe, nur konnte eine Substanz nachgewiesen werden, welche sich ziemlich schwer in Benzol löste, jedoch war auch diese durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel nicht zu reinigen. Es wurde hierauf ein anderes Verfahren eingeschlagen, die verschiedenen Substanzen von einander zu trennen. Das Rohprodukt wurde

---

[1]) Ann. Chem. 257, 216.

nach dem Auswaschen mit Aether in wenig heissem Alkohol, worin dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich ist, gelöst und mit viel Aether ausgefällt. Es resultirte hierbei ein Produkt in kleinen, perlmutterglänzenden, weissen Blättchen, welche nach wiederholter Fällung bei 176° unzersetzt schmolzen. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

0,1612 Grm. Substanz gaben 7,0 Ccm. N bei 10° und 758 Mm. Druck = 5,17 % N.

0,1978 Grm. Substanz lieferten 0,4409 Grm. CO_2 = 60,79 % C und 0,1103 Grm. H_2O = 6,19 % H.

Dieser Körper würde als p-toluolsulfinsaures β-Benzylhydroxylamin anzusprechen sein.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2H.C_6H_5.CH_2\\ \end{cases}$ $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2 \\ H\end{matrix}\Big\rangle NOH$:		Gefunden:
C	60,21	60,79 %
H	6,09	6,19 „
N	5,02	5,17 „.

Dieser Körper löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in heissem Benzol, ist dagegen unlöslich in Aether, Ligroïn, Chloroform, Toluol und zeigt alle Eigenschaften eines Salzes. Nach der Verdunstung der alkoholischen Mutterlauge dieses Salzes hinterblieb ein zweites Produkt, welches sich durch vielfaches Umkrystallisiren aus Wasser, worin das erste Produkt leichter löslich ist, rein vom Schmelzp. 156° (uncorr.) erhalten liess. Dasselbe fällt beim Umkrystallisiren als feines Krystallmehl und ist sehr schwierig von Spuren des ersten Produkts zu befreien. Es zeigt sonst ein gleiches Löslichkeitsverhalten wie jenes und ist nur unterschieden durch Krystallform, Schmelzpunkt und eine geringere Löslichkeit in heissem Wasser; ausserdem wird es durch Aether aus alkoholischer Lösung nicht gefällt.

Die Analyse ergab:

0,1957 Grm. Substanz lieferten 6,9 Ccm. N bei 10° und 749 Mm. Druck = 4,14 % N.

0,1408 Grm. Substanz gaben 0,3542 Grm. CO_2 = 68,61 % C und 0,0791 Grm. H_2O = 6,24 % H.

Es war der erhaltene Körper also das p-toluolsulfinsaure Salz des β-Dibenzylhydroxylamins.

	Berechnet für $C_{21}H_{23}SO_3N$:	Gefunden:
C	68,29	68,61 %
H	6,23	6,24 „
N	3,79	4,14 „.

Der zur Wegnahme des Benzaldehyds angewendete Aether hinterliess nach seiner Verdunstung zwei feste Produkte, deren eines sofort an Krystallform und Schmelzpunkt als p-Toluoldisulfoxyd erkannt wurde. Das zweite Produkt krystallisirt aus Aether in weissen Nadeln oder lässt sich aus der ätherischen Lösung in charakteristisch watteartigen Aggregaten durch Petroläther fällen, es wurde an dieser Krystallisationsform und Schmelzp. 81°—82° (uncorr.) als Benzylisobenzaldoxim identificirt, welches schon von Behrend und Leuchs unter den Oxydationsprodukten des β-Dibenzylhydroxylamins aufgefunden und beschrieben worden war. Das Vorhandensein von Benzaldehyd wurde durch den Geruch und seine charakteristische Natriumbisulfitverbindung festgestellt. Dieses Verhalten der p-Toluolsulfinsäure gegen β-Dibenzylhydroxylamin ist äusserst bemerkenswerth, da ja auch in diesem Falle, wie in den meisten vorherbeschriebenen und noch zu schildernden Reactionen, p-Toluolsulfinsäure gleichsam als Oxydationsmittel wirkt.

Den Verlauf der eben geschilderten Reaction möchte ich in folgender Weise erklären. Es bildet sich jedenfalls zuerst das p-toluolsulfinsaure Salz des β-Dibenzylhydroxylamins, wie durch die Anwesenheit desselben in dem Reactionsprodukte erwiesen wird. Dieses Salz spaltet sich bei weiterem Erhitzen zum grössten Theil wieder und das zurückgebildete β-Dibenzylhydroxylamin wirkt reducirend auf die p-Toluolsulfinsäure unter Bildung des p-Toluoldisulfoxyds. Der bei letzter Reaction frei werdende Sauerstoff oxydirt sofort β-Dibenzylhydroxylamin zu β-Monobenzylhydroxylamin unter Bildung von Benzaldehyd gemäss der Gleichungen:

1. $$2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\SO_2H\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3CH_3\\SO_2.S\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + O + H_2O.$$

2. $$\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\C_6H_5CH_2\end{matrix}\Big\rangle NOH + O = C_6H_5CH_2-\underset{H}{N}OH + C_6H_5CHO.$$

Das gebildete β-Monobenzylhydroxylamin bildet mit einem weiteren Molekül p-Toluolsulfinsäure p-toluolsulfinsaures β-Benzylhydroxylamin.

Die Rückwärtszersetzung des gebildeten p-toluolsulfinsauren β-Dibenzylhydroxylamins verläuft jedoch nicht quantitativ, sodass letzteres im Reactionsprodukt noch aufgefunden werden konnte.

Die Bildung von Benzylisobenzaldoxim ist bei der Oxydation des β-Dibenzylhydroxylamins schon von Behrend und Leuchs beobachtet worden.

Lässt man β-Dibenzylhydroxylamin und p-Toluolsulfinsäure in alkoholischer Lösung auf einander wirken, so verläuft die Reaction ebenfalls nach der eben beschriebenen Weise. Auch hierbei wurden Benzaldehyd, p-Toluoldisulfoxyd, p-toluolsulfinsaures β-Benzylhydroxylamin, p-toluolsulfinsaures β-Dibenzylhydroxylamin und Benzylisobenzaldoxim in der alkoholishen Lösung nachgewiesen; es scheint demnach die Temperatur keinen besonderen Einfluss auf den Gang der Reaction zu haben.

C) Einwirkung von Acetoxim auf p-Toluolsulfinsäure.

Schmilzt man äquimolekulare Mengen Acetoxim und p-Toluolsulfinsäure im Kölbchen auf dem Wasserbade, so fliesst die Masse eine Zeit lang ruhig, fängt dann durch die Reactionswärme an zu sieden, wobei reichliche Mengen von Aceton abdestilliren; plötzlich erstarrt der ganze Kölbcheninhalt unter starkem Aufschäumen zu einer festen Krystallmasse. Diese wurde in heissem Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich war, gelöst. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schied sich ein Körper in schönen, weissen Nadeln aus, der sich aus der Mutterlauge noch völlig mit Benzol oder Aether ausfällen liess; derselbe schmolz noch nicht bei 250°, zeigte aber schon bei 180° beginnende Zersetzung und hatte alle Eigenschaften des p-toluolsulfonsauren Ammoniums.

0,1646 Grm. Substanz lieferten 0,2689 Grm. CO_2 = 44,55 % C und 0,0854 Grm. H_2O = 5,76 % H.

0,1418 Grm. Substanz ergaben 9,7 Ccm. N bei 23° und 749 Mm. Druck = 7,55 % N.

	Berechnet für $C_6H_4.CH_3.SO_2H.NH_3$:	Gefunden:
C	44,44	44,55 %
H	5,82	5,76 „
N	7,40	7,55 „.

Die restirende Mutterlauge hinterliess nach Verdampfen des Alkohols ein Produkt, welches durch seinen Schmelzp. 137° (uncorr.) und seine charakteristische Krystallform beim Umkrystallisiren aus Wasser als p-Toluolsulfonamid erkannt wurde.

Der Reactionsvorgang lässt sich folgendermaassen erklären: Zuerst bildete sich höchst wahrscheinlich das p-toluolsulfinsaure Salz des Acetoxims, dieses bildete dann unter Wasseraustritt einenen Körper von der folgenden Constitution:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\SO_2H\,.\,HON=C(CH_3)_2\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\SO_2N=C(CH_3)_2\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Das gebildete Wasser hat nun auf den eben erwähnten Körper derart eingewirkt, dass einerseits Aceton und p-Toluolsulfonamid entstanden nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\SO_2N=C(CH_3)_2\end{matrix}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\SO_2NH_2\end{matrix}\right. + (CH_3)_2CO,$$

andererseits unter Bildung von Aceton und toluolsulfonsaurem Ammonium nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\SO_2N=C(CH_3)_2\end{matrix}\right. + 2H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\SO_2OH.NH_3\end{matrix}\right. + (CH_3)_2CO.$$

Nun wurde der Versuch gemacht, Acetoxim und p-Toluolsulfinsäure in Lösung zur Reaction zu bringen. Zu diesem Zwecke wurden äquimolekulare Mengen Acetoxim und p-Toluolsulfinsäure in Eisessig erhitzt und dann stehen gelassen. Da nach eintägigem Stehen noch keine Veränderung der Lösung wahrgenommen wurde, wurde dieselbe mit Salzsäuregas übersättigt, wobei Erwärmung eintrat, und im verschlossenen Gefässe stehen gelassen. Nach 24 Stunden krystallisirte ein Körper in wasserhellen, säulenförmigen Krystallen aus, welche bei 76° (uncorr.) schmolzen, ausserdem zeigte das Produkt ein gleiches Verhalten wie das oft erwähnte p-Toluoldisulfoxyd. Eine vorgenommene Analyse bestätigte diese Annahme.

0,1654 Grm. Substanz lieferten 0,3659 Grm. CO_2 = 60,33 % C und 0,0735 Grm. H_2O = 4,94 H.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2O_2$:	Gefunden:
C	60,43	60,33 %
H	5,03	4,94 „.

Das erhaltene Produkt war also p-Toluoldisulfoxyd. Die Mutterlauge wurde eingedampft und ergab einen Krystallsyrup, der auf den Thonteller gestrichen, glänzende, weisse Blättchen hinterliess. Dieselben wurden aus heissem Alkohol umkrystallisirt und erwiesen sich identisch mit p-toluolsulfonsaurem Ammonium.

Die Reaction dürfte demnach derart verlaufen, dass sich durch Einwirkung von Acetoxim auf p-Toluolsulfinsäure der schon erwähnte hypothetische Körper:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\SO_2N=C(CH_3)_2\end{array}\right.$$

bildet, dieser wird durch das gebildete Wasser sofort wieder in Aceton und p-toluolsulfinsaures Ammonium zerlegt. Nebenher entsteht unter dem condensirenden Einflusse der Salzsäure das oft erwähnte p-Toluoldisulfoxyd.

Der Reactionsvorgang lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$1.\quad 3C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\SO_2H\end{array}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CH_3CH_3\\SO_2S\end{array}\right\rangle C_6H_4 + H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\SO_3H\end{array}\right. .$$

$$2.\quad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\SO_2H\end{array}\right. + (CH_3)_2=NOH = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\SO_2N=C(CH_3)_2\end{array}\right. + H_2O.$$

$$3.\quad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\SO_2N=C(CH_3)_2\end{array}\right. + 2H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\SO_2OH.NH_3\end{array}\right. + (CH_3)_2CO.$$

Es scheint demnach ein Condensationsprodukt von p-Toluolsulfinsäure mit Acetoxim nicht existenzfähig zu sein, es zerfällt vielmehr bei seiner Bildung je nach der Darstellung sofort wieder in Aceton, p-toluolsulfonsaures Ammonium und p-Toluolsulfonamid, bez. in erstere beiden allein.

D) Einwirkung von α-Benzaldoxim auf p-Toluolsulfinsäure.

Erhitzt man gleiche Moleküle p-Toluolsulfinsäure und α-Benzaldoxim auf dem Wasserbade, so kommt die Masse bald durch die Reactionswärme ins Sieden, wobei reichliche Mengen Benzaldehyd abdestilliren, und erstarrt unter Aufschäumen zu einer festen Masse. Diese wurde in heissem Alkohol gelöst und mit Aether versetzt, worauf ein Produkt in weissen, glänzenden Blättchen ausfiel, welches alle Eigenschaften des p-toluolsulfonsauren Ammoniums zeigte. Die Analyse bestätigte dies.

0,1998 Grm. Substanz lieferten 0,2953 Grm. CO_2 = 44,34 % C und 0,1137 Grm. H_2O = 5,69 % H.

	Berechnet für $C_6H_4.CH_3.SO_3H.NH_3$:	Gefunden:
C	44,44	44,34 %
H	5,82	5,69 „ .

Die Mutterlauge hinterliess nach dem Verdampfen des Alkohols einen Körper, der durch seine Krystallform und seinen Schmelzp. 137° (uncorr.) als p-Toluolsulfonamid identificirt wurde.

Die Reaction dürfte hierbei analog der bei der Einwirkung von Acetoxim auf p-Toluolsulfinsäure beschriebenen Weise verlaufen und zwar derart, dass sich hierbei das angewendete α-Benzaldoxim in das isomere β-Benzaldoxim, aus im folgenden Versuche zu erläuternden Gründen, umlagert und mit p-Toluolsulfinsäure unter Wasserabspaltung zu dem hypothetischen, ätherartigen Körper:

```
                  CH3
                  |
             NOS.C6H4
            /|
    C6H5CH  |
            \|
             O
```

zusammentritt; letzterer wird durch das gebildete Wasser sofort wieder in p-toluolsulfonsaures Ammonium und p-Toluolsulfonamid zerlegt. Die Reaction verläuft demnach im Sinne folgender Gleichungen:

1. $$\underset{\displaystyle H}{C_6H_5\overset{|}{C}}{=}NOH + C_6H_4\begin{cases}CH_3\\ SO_2H\end{cases} = C_6H_5CH\underset{O}{\overset{NOS\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3}{\big\vert}} + H_2O.$$

2. $$C_6H_5CH\underset{O}{\overset{NOS\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3}{\big\vert}} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\ SO_2NH_2\end{cases} + C_6H_5C\begin{cases}H\\ O\end{cases}.$$

3. $$C_6H_5CH\underset{O}{\overset{NOS\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3}{\big\vert}} + 2H_2O = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\ SO_3H\,.\,NH_3\end{cases} + C_6H_5C\begin{cases}H\\ O\end{cases}.$$

Löst man 2 Mol. p-Toluolsulfinsäure in wenig siedendem Eisessig und fügt 1 Mol. α-Benzaldoxim hinzu, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung ein weisser Körper in mikroskopisch kleinen Nadeln in reichlicher Menge aus. Derselbe wurde abgesaugt, hierauf zur Entfernung der anhaftenden Mutterlauge mit Eisessig, zur Entfernung des letzteren mit Alkohol und schliesslich mit Aether mehrfach gewaschen. Dies Verfahren wurde angewendet, da sich das erhaltene Produkt nicht umkrystallisiren lässt. Es ist unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und den übrigen gebräuchlichen Solventien, und löst sich schwer in heissem Eisessig unter beginnender Zersetzung. Ebenso wenig konnte die Substanz durch Erhitzen getrocknet werden, da sie sich schon beim längeren Erwärmen auf 60° zersetzt. Sie wurde deshalb mehrere Tage hindurch im evacuirten Exsiccator über Kalihydrat und Schwefelsäure getrocknet und zeigte dann den Schmelzp. 124° (uncorr.). Die Analysen lieferten folgende Werthe:

1. 0,1665 Grm. Substanz gaben 0,3658 Grm. CO_2 = 59,92 % C und 0,0782 Grm. H_2O = 5,21 % H.

2. 0,1685 Grm. Substanz gaben 0,3688 Grm. CO_2 = 59,68 % C und 0,0758 Grm. H_2O = 4,99 % H.

3. 0,2189 Grm. Substanz gaben 0,4773 Grm. CO_2 = 59,47 % C und 0,0981 Grm. H_2O = 4,98 % H.

4. 0,3287 Grm. Substanz lieferten 9,2 Ccm. N bei 25° und 759 Mm. Druck = 3,15 % N.

5. 0,1648 Grm. Substanz lieferten 5,4 Ccm. N bei 21° und 751 Mm. Druck = 3,67 % N.

6. 0,1360 Grm. Substanz lieferten 3,9 Ccm. N bei 21° und 754 Mm. Druck = 3,22 % N.

7. 0,1979 Grm. Substanz gaben 0,2230 Grm. $BaSO_4$ = 15,47 % S.

8. 0,2927 Grm. Substanz gaben 0,3356 Grm. $BaSO_4$ = 15,74 % S.

Das eben beschriebene Produkt ist nicht von Spuren Eisessig zu befreien, eine Probe roch nach Monate langem Aufbewahren im geschlossenen Exsiccator noch danach. Da nun mit Rücksicht auf eben genannten Umstand sich die gefundenen Analysenzahlen nicht gut mit einer entsprechenden Formel in Einklang bringen liessen, wurde versucht, durch Spaltung des Produkts Aufklärung über seine Constitution zu erlangen. Mit conc. Salzsäure längere Zeit gekocht, zeigte das Produkt trotz schwachen Geruches nach Benzaldehyd fast keine Zersetzung, denn die angewendete Substanzmenge war ungelöst geblieben und schmolz unverändert bei 124° (uncorr.). Verdünnte Schwefelsäure zerlegte den Körper wohl, lieferte aber als Spaltungsprodukte eine unbrauchbare Schmiere. Ein ähnliches Verhalten zeigte alkoholisches Kali, nur trat bei diesem Versuche ein starker Geruch nach Benzaldehyd und Ammoniak auf. Da sich aber zeigte, dass sich die Substanz schon langsam beim Kochen mit Wasser zersetzt, so wurde eine grössere Menge derselben mit wässrigem Natriumcarbonat im Kölbchen mit vorgelegtem Kühler längere Zeit erhitzt, bis etwa die Hälfte des anfänglichen Kölbcheninhaltes überdestillirt war; hierbei war die Substanz völlig in Lösung gegangen. Das Destillat reagirte schwach sauer und bestand aus Wasser, in dem sich Tropfen von Benzaldehyd abgeschieden hatten. Der Inhalt des Kölbchens erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei; dieser wurde abgesaugt und lieferte ein Produkt, welches sich beim Umkrystallisiren aus Wasser durch seine charakteristische Krystallform und den Schmelzp. 137° (uncorr.) als p-Toluolsulfonamid erwies. Die Mutterlauge wurde mit wässriger Salzsäure übersättigt, wobei sich ein Produkt in glänzenden, weissen Blättchen abschied; dasselbe erwies sich an Krystallform, Schmelzp. 85° und sonstigen Eigenschaften als p-Toluolsulfinsäure.

Man darf demnach annehmen, dass das erhaltene Produkt

durch Condensation zweier Moleküle p-Toluolsulfinsäure mit 1 Mol. Benzaldoxim unter Austritt eines Wassermoleküls entsteht.

Für einen solchen Körper von der empirischen Formel $C_{21}H_{21}S_2O_4N$ berechnen sich folgende Werthe:

	Berechnet:	Gefunden:							
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	60,72	59,92	59,68	59,43%	—	—	—	—	—
H	5,05	5,21	4,99	4,98 „	—	—	—	—	—
N	3,37	—	—	—	3,15	3,67	3,22%	—	—
S	15,42	—	—	—	—	—	—	15,47	15,74%.

Da nun, wie oben erwähnt, der Körper stets Spuren von Eisessig enthält, und geringe Mengen desselben den Kohlenstoffwerth erheblich herabdrücken können ohne auf die übrigen Werthe einen grossen Einfluss auszuüben, da ausserdem der Körper sehr schwer verbrennlich ist, so möchte ich mich für die Annahme eines Produkts obiger empirischer Zusammensetzung entscheiden. Zieht man nun in Betracht, dass sich α-Benzaldoxim, welches zu dem Versuche verwendet worden war, sehr leicht in das isomere β-Benzaldoxim umlagert, dass ausserdem ersteres durch Alkylirung des Natriumsalzes Sauerstoffäther, letzteres aber Stickstoffäther liefert, so glaube ich mit Rücksicht auf die erhaltenen Spaltungsprodukte folgende Bildungsweise und Constitution für den erhaltenen Körper annehmen zu dürfen. Das angewendete α-Benzaldoxim lagert sich beim Erhitzen mit Eisessig bei Gegenwart überschüssiger p-Toluolsulfinsäure in β-Benzaldoxim um, dieses tritt unter Wasserabspaltung, Anlagerung eines zweiten Moleküls p-Toluolsulfinsäure und molekularer Umlagerung zu einem Körper folgender Constitution zusammen:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad [C_6H_4 . CH_3SO_2H] \\
\qquad\quad / \\
\qquad NOSC_6H_4 . CH_3 \\
\quad / \\
C_6H_5CH \\
\qquad \searrow O
\end{array}
$$

Für diese Constitution sprechen hauptsächlich die erhaltenen Spaltungsprodukte und vor allem die leichte Abspaltung des Benzaldehyds, theilweise schon beim Kochen mit Wasser.

Würde man keine molekulare Umlagerung des Produkts annehmen, so müsste der Stickstoff des Aldoxims aus seinem dreiwerthigen Zustand in den fünfwerthigen übergehen, was wohl höchst zweifelhaft ist, ausserdem würde sich die leichte Abspaltung von Benzaldehyd weniger leicht erklären lassen. Würde das Produkt aus α-Benzaldoxim und p-Toluolsulfinsäure ohne Umlagerung des ersteren entstehen, so wäre für denselben folgende Constitution anzunehmen:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\;\; H \quad\quad [C_6H_4 . CH_3 . SO_2H] \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad \swarrow \\ C_6H_5C = NO_2S \searrow \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; > C_6H_4 \\ \quad\quad\quad\quad\quad CH_3 \nearrow \end{array} \quad .$$

Eine derartige Constitution halte ich für höchst unwahrscheinlich, da wiederum eine Aenderung der Werthigkeit des Aldoximstickstoffs erfolgen müsste, ausserdem würde sich dieser angenommene Körper durch verdünnte Schwefelsäure in p-Toluolsulfinsäure und Benzaldoxim, bez. Benzaldehyd und Hydroxylaminsulfat spalten. Letzteres konnte aber nicht nachgewiesen werden, denn die verdünnte, schwefelsaure Lösung reducirte Silberlösung nach dem Uebersättigen mit Ammoniak selbst beim Kochen nicht, ebenso wenig ist nach den bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf p-Toluolsulfinsäure gemachten und daselbst beschriebenen Erfahrungen anzunehmen, dass Hydroxylamin im Momente des Freiwerdens in saurer Lösung mit p-Toluolsulfinsäure zu p-Toluolsulfonamid zusammengetreten ist.

Ein Körper von der obigen Constitution würde indes eine den erhaltenen Produkten gemässe Spaltung gestatten. Beim Kochen mit Wasser würde dieselbe erfolgen nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad [C_6H_4 . CH_3SO_2H] \\ \quad\quad\quad \swarrow \\ \quad\quad NOSC_6H_4 . CH_3 \\ \quad \swarrow \\ C_6H_5CH \quad\quad\quad\quad\quad\quad + H_2O = C_6H_5CH \\ \quad\quad \searrow O \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \searrow O \\ \quad + C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ SO_2NH_2 \end{cases} + C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ SO_2H \end{cases} . \end{array}$$

Dies entspricht den beim Erhitzen der Substanz mit wässrigem Natriumcarbonat erhaltenen Produkten. Die Spaltung vollzieht sich hierbei nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5CH\begin{cases} NOS.C_6H_4.CH_3 \ (\to [C_6H_4.CH_3.SO_2H]) \\ O \end{cases} + Na_2CO_3 + H_2O = 2\,C_6H_5CH\begin{cases} \\ O \end{cases}$$

$$+ 2\,C_6H_4\begin{cases} CH_3 \\ SO_2NH_2 \end{cases} + 2\,C_6H_4\begin{cases} CH_3 \\ SO_2Na \end{cases} + CO_2.$$

Aus den erhaltenen Spaltungsprodukten geht indess nicht hervor, ob die Anlagerung des zweiten p-Toluolsulfinsäure-molekūls nur additionell aufzufassen ist. Eine Abspaltung dieses zweiten Moleküls war jedoch nicht ohne Spaltung des gesammten Produkts möglich, ebenso spricht gegen eine additionelle Anlagerung die relativ grosse Beständigkeit des Produkts gegen heisse, conc. Salzsäure.

Durch die vorliegenden Untersuchungen wurden im Wesentlichen folgende Thatsachen festgestellt: Mit Ammoniak und aromatischen Aminen, wie auch mit primären und secundären Hydrazinen giebt p-Toluolsulfinsäure gut krystallisirende, ziemlich beständige Salze, von denen die der aromatischen Amine beim stärkeren Erhitzen blaue bis rothviolette Schmieren von beträchtlicher Färbekraft liefern, deren färbende Substanz sich bisher nicht isoliren liess. Phenylhydrazinchlorhydrat reagirt mit p-Toluolsulfinsäure unter Bildung von Phenyl-p-toluolsulfazid, welches sich durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Toluolsulfonchlorid ebenfalls erhalten lässt. Hydrazinchlorhydrat wirkt in ähnlicher Weise unter Bildung eines eigenthümlichen, in seiner Constitution noch unaufgeklärten Körpers, welcher sich durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf p-Toluolsulfonchlorid jedoch nicht erhalten lässt. Hydroxylamin bildet mit p-Toluolsulfinsäure unter Wasserabspaltung p-Toluolsulfonamid, wobei die Bildung von p-toluolsulfinsaurem Hydroxylamin in der Lösung als Zwischenprodukt nachgewiesen wurde. β-Dibenzylhydroxylamin wird in eigenartiger Weise oxydirt, wobei der durch die Bildung von p-Toluoldisulfoxyd freiwerdende Sauerstoff die Oxydation ausführt; als Produkte resultiren Benzaldehyd, p-Toluoldisulfoxyd, p-toluolsulfinsaures

β-Benzylhydroxylamin, p-toluolsulfinsaures β-Dibenzylhydroxylamin und Benzylisobenzaldoxim, welches seine Entstehung jedoch nur einer Nebenreaction verdankt. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen Acetoxim und α-Benzaldoxim, welche beim Verschmelzen mit p-Toluolsulfinsäure, wahrscheinlich unter Bildung eines nicht isolirbaren Zwischenprodukts Aceton, beziehentlich Benzaldehyd, p-toluolsulfonsaures Ammonium und p-Toluolsulfonamid liefern. In vollkommen verschiedener Weise jedoch reagiren Acetoxim und Benzaldoxim mit p-Toluolsulfinsäure in Eisessig; in diesem Falle resultiren bei Anwendung des ersteren als Reactionsprodukte Aceton und p-toluolsulfonsaures Ammonium, Benzaldoxim liefert dagegen ein eigenthümliches Condensationsprodukt, welches sich schon durch schwache Alkalien in Benzaldehyd, p-Toluolsulfonamid und p-Toluolsulfinsäure zerlegen lässt.

XXI. Zur Kenntniss des colloïdalen Silbers;

von

A. Lottermoser und **E. von Meyer.**

(1. Mittheilung.)

So mancherlei Angaben über das Verhalten des colloïdalen Silbers[1]) vorliegen, so ist doch nur wenig über die Umwandlung desselben in gewöhnliches Silber, zumal in quantitativer Hinsicht, ermittelt. Anlass zu den im Folgenden mitgetheilten Versuchen gaben Beobachtungen auf medicinischem Gebiete: Hr. Hofrath Dr. Credé (Dresden) verwandte das „lösliche Silber“ in Salbenform bei septischen und ähnlichen Erkrankungen mit überraschendem Erfolge. Hieraus konnte

---

[1]) Vergl. namentlich Carey Lea, Amer. Journ. science, Bd. 37, 38, 41. E. A. Schneider, Ber. 24, 3870; 25, 1440. Schneider u. Barus, Zeitschr. physik. Chem. 8, 278. Muthmann, Ber. 20, 983.



der Schluss gezogen werden, dass das Silber durch die Haut in das Blut und andere Säfte des Körpers gelangte, mit diesen circulirte und so zur Wirkung kam.

In Widerspruch damit scheint die Thatsache zu stehen, dass colloïdales Silber, in wässriger Lösung[1]), durch geringe Mengen Chlornatrium, welches ja in allen Säften des Körpers sich findet, sofort in schwammiges Silber umgewandelt, also ausgeschieden wird.

Eine kurze Ueberlegung und ein daran sich schliessender Versuch führte zur Aufklärung dieses Widerspruches. Fügt man zur Silberlösung Eiweiss (Hühnereiweiss, Blutserum) und dann Kochsalz, so tritt die Fällung des Silbers nicht oder bei Anwendung grösserer Mengen des Salzes nur theilweise ein. Worauf diese Thatsache beruht, vermögen wir noch nicht anzugeben; die Bildung eines Silber-Albuminats erscheint ausgeschlossen.[2]) Auch Salzsäure, die das colloïdale Silber sehr leicht fällt, verliert theilweise diese Wirkung, wenn Eiweiss zugegen ist.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, das Verhalten von Salzen und Säuren zu colloïdalem Silber kennen zu lernen. Schon bei der qualitativen Prüfung zeigten sich, je nach der Natur der Säuren und Salze, grosse Unterschiede in der Fähigkeit, das colloïdale Silber zu fällen, so dass es geboten war, die Umwandlung desselben quantitativ zu verfolgen.

Der Uebergang des colloïdalen in unlösliches Silber, das sich entweder schwammig oder als feine schwarze Fällung abscheidet, lässt sich titrimetrisch unschwer feststellen. Zu diesem Zwecke wird eine wässrige Lösung des colloïdalen Silbers von bestimmtem Gehalt mit einer ebenfalls bestimmten

---

[1]) Dem Sprachgebrauche folgend, benutzen wir hier und weiterhin das Wort „Lösung“ für die Flüssigkeit, welche colloïdes Silber scheinbar gelöst enthält, ohne jetzt die Frage zu erörtern, in welchem Zustande man sich dasselbe in dieser tief schwarzbraunen Flüssigkeit zu denken hat.

[2]) Uebrigens wird auch die Ausscheidung von Silber beim Erwärmen einer ammoniakalischen Lösung von milchsaurem oder citronensaurem Silber mit Traubenzucker durch vorherigen Zusatz von Eiweiss verhindert oder stark verzögert; man erhält eine tief rothbraune Lösung.

Menge Wasser verdünnt, und aus einer Bürette die Lösung der betreffenden Säure, resp. des Salzes (normal, halbnormal etc.) zugetröpfelt. Zuerst beobachtet man nach Zusatz gewisser Mengen einen Umschlag der ursprünglich kaffeebraunen Farbe in Grün; dieser Punkt ist ziemlich scharf bestimmbar. Dann erfolgt, nach weiterem Zusatz Ausscheidung des Silbers, deren Beendigung man durch eine Tüpfelprobe annähernd genau beobachten kann: sobald nämlich ein Tropfen der Flüssigkeit, auf Filtrirpapier gebracht, farblos ausfliesst und man die feinen Silbertheilchen scharf sieht, ist der Endpunkt erreicht.

Die folgenden Versuche sind mit einer 0,5 procent. Lösung des colloïdalen Silbers ausgeführt; es sei aber betont, dass zu dieser ersten Reihe von Versuchen ein colloïdales Silber[1]) angewandt wurde, das nicht völlig — in Folge der Gewinnungsweise — von citronensaurem Ammon befreit war; das dem festen Präparat beigemengte unlösliche Silber kam nicht in Betracht, da es durch Decantiren beseitigt wurde.

Versuche mit Säuren.

Die Säuren fällen colloïdales Silber als feinzertheiltes „molekulares“ (Salpetersäure löst das zuerst ausgeschiedene Ag beim Erwärmen wieder auf). Die Beobachtungen deuten auf eine Beziehung zwischen Fällungsvermögen und Affinitätsgrösse der Säuren. Auch die Verdünnung und die Zeit, welche die Umwandlung braucht, sind von sehr grossem Einfluss.

Zu den Versuchen wurden stets die gleichen Mengen Silberlösung: 5 Ccm. (mit 0,025 Grm. Ag) angewandt. In der folgenden Tabelle enthält die I. Columne die Säure und ihre Concentration. Die Verdünnung der Silberlösung und ihr Procentgehalt sind in der II. Columne angegeben; in der III. und IV. Columne findet sich der Verbrauch in Cubikcentimetern der betreffenden Säuren zur Erreichung des Umschlages in Grün und zur Ausfällung aufgeführt.

[1]) Wir verdanken das werthvolle Präparat dem Entgegenkommen der chemischen Fabrik von Heyden in Radebeul bei Dresden.

I.	II.	III.	IV.
	Coll. Silber, 5 Ccm. verdünnt mit	Verbrauch von Säure in Cubikcentim. Umschlag in Grün	Ausfällung
1. Schwefelsäure, $^1/_5$ normal	20 Ccm. aq. (0,1 % Ag)	1,52 1,65 1,45	2,3 2,1 2,0 } 2,13
do.	45 Ccm. aq. (0,05 % Ag)	2,25 2,00 2,10	3,05 2,90 2,90 } 2,95
do.	95 Ccm. aq. (0,025 % Ag)	2,77 2,80	4,40 4,65 } 4,52
do.	195 Ccm. aq. (0,0125 % Ag)	5,25 4,80	6,85 6,75 } 6,80
2. Ameisensäure, H.COOH, normal (4,6 %)	20 Ccm. aq. (0,1 % Ag)	3,05 2,80 2,65	4,62 5,08 4,55 } 4,75
3. Monochloressigsäure, $CH_2ClCOOH$, normal (9,45 %)	20 Ccm. aq. (0,1 % Ag)	0,62 0,65 0,65	0,85 0,95 1,00 } 0,93
4. Trichloressigsäure, CCl_3COOH, normal (16,3 %)	20 Ccm. aq. (0,1 % Ag)	schwer zu beobachten	0,25
5. Cyanessigsäure, $CH_2CN.COOH$, normal (8,5 %)	20 Ccm. aq. (0,1 % Ag)	— 0,47 0,48	0,80 0,82 0,77 } 0,8
do.	45 Ccm. aq. (0,05 % Ag)	0,85 0,85	1,38 1,30 } 1,34
do.	95 Ccm. aq. (0,025 % Ag)	1,10 1,30	2,25 2,05 } 2,15
6. Oxalsäure, $\begin{matrix}COOH\\ \cdot\\ COOH\end{matrix}$, normal (9,0 %)	20 Ccm. aq. (0,1 % Ag)	0,78 0,70	1,20 1,20 } 1,20
do.	45 Ccm. aq. (0,05 % Ag)	1,30 1,40	2,22 2,30 } 2,26
do.	95 Ccm. aq. (0,025 % Ag)	2,10	4,10

I.	II.	III.	IV.
	Coll. Silber, 5 Ccm. verdünnt mit	Verbrauch von Säure in Cubikcentim. Umschlag in Grün	Ausfällung
7. Malonsäure, $CH_2.(COOH)_2$, normal (10,4 %)	20 Ccm. aq. (0,1 % Ag)	1,48 1,50	2,40 2,42 } 2,41
do.	45 Ccm. aq. (0,05 % Ag)	2,28 2,28	3,93 3,78 } 3,85
do.	95 Ccm. aq. (0,025 % Ag)	3,25 3,07	5,73 5,69 } 5,71
8. Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$, normal (11,8 %)	20 Ccm. aq. (0,1 % Ag)	9,40 10,10	16,10 16,40 } 16,25
9. Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$, normal (15 %)	20 Ccm. aq. (0,1 % Ag)	2,90 2,50	3,70 3,80 } 3,75

Mustert man die unter möglichst gleichen Bedingungen, mit Silberlösungen gleicher Concentration (0,1 %) ausgeführten Versuche, so ist eine Beziehung der zur Ausfällung des Silbers nöthigen Mengen von Säuren zu deren Affinität bemerkbar. Je grösser diese, desto geringere Mengen der Säure sind zur Umwandlung in unlösliches Silber erforderlich. Streng gilt diese umgekehrte Proportionalität zwar nicht, doch ist sie unverkennbar. Man vergleiche z. B. die gefundenen Mengen Säure (in Cubikcentim.) mit den Zahlen, die Ostwald für die Leitfähigkeit derselben (in normaler Lösung) angegeben hat (auf 100 als Werth der Salzsäure bezogen).

	Leitfähigkeit:	Ausfällende Menge:
Ameisensäure . . .	1,68	4,75
Chloressigsäure . .	4,90	0,93
Trichloressigsäure	62,3	0,25
Oxalsäure.	19,7	1,2
Malonsäure	3,1	2,4
Bernsteinsäure . .	0,58	16,25
Weinsäure	2,28	3,75.

Die Cyanessigsäure ist nach Ostwald's Messungen — wie auch die obigen Werthe zeigen — merklich stärker, als die Chloressigsäure.

Dass von der Verdünnung die Menge der zur Umwandlung des colloïdalen Silbers nöthigen Säure abhängig ist, erkennt man aus den Versuchen 1, 5, 6, 7. Wenn man in Rücksicht zieht, dass die Zeit grossen Einfluss auf diese Umwandlung ausübt, so kann man wohl an ein bestimmtes Verhältniss zwischen den Säuremengen und der Verdünnung denken. Wir haben beobachtet, dass jene Umwandlung schon mit Hilfe viel geringerer Mengen derselben Säure eintritt, wenn man nur diese längere Zeit auf die Silberlösung wirken lässt. — Um den Einfluss dieses Factors näher zu bestimmen, sollen weitere Versuche angestellt werden.

Einwirkung von Salzen auf colloïdales Silber.

Die Wirkung der Salze auf die Silberlösung äussert sich sehr verschiedenartig je nach der Natur der Salze: die Alkali- und Ammoniumverbindungen der schwer lösliche Silbersalze bildenden Säuren, also der Halogen- und Rhodan-wasserstoffsäuren, der Chrom- und Kohlensäure fällen das Silber als unlösliches, und dazu sind geringe Mengen der Salze erforderlich (z. B. bei Anwendung von 25 Ccm. einer etwa 0,1-procent. Lösung colloïdalen Silbers 0,6 Ccm. einer normalen Kaliumchromat- und ebenso viel einer halbnormalen Kaliumdichromat-Lösung). Die Versuche sollen erst wiederholt und ergänzt werden, ehe wir ihre Einzelnheiten mittheilen.

Die Salze der Schwermetalle (auch Erdmetalle) bewirken mit noch geringeren Mengen die obige Umwandlung. — Lösungen von Eisen- oder Quecksilberchlorid führen das colloïdale Silber in Chlorsilber über und enthalten sodann die Chlorüre.

Die Alkali- und Ammoniumsalze von Säuren, deren Silbersalze löslich sind, verhalten sich wiederum ganz anders: sie bewirken nur eine partielle Ausfällung unlöslichen Silbers, scheiden aber einen beträchtlichen Theil des colloïdalen Silbers als „lösliches" ab. Man hat es also mit einer Aussalzung zu thun. Die zu solcher Ausscheidung des Silbers erforderlichen Mengen der Salze sind erheblich grösser, als die in obigen Fällen gebrauchten und sind, unter gleichen Bedingungen, einander gleich (auf je 25 Ccm. einer 0,1 procent. Silberlösung wurden verbraucht je 14 Ccm. der Normallösungen von Na_2SO_4, $H_4N)_2SO_4$, KNO_3, $NaO(COCH_3)$).

Colloïdales Silber und Halogene.

Halogene verwandeln das colloïdale Silber leicht in die entsprechenden Salze, die das Verhalten colloïdaler Körper zeigen. Am besten lässt sich dies beim Jodsilber beobachten. Fügt man zur verdünnten Lösung des colloïdalen Silbers eine alkoholische Jodlösung von bestimmtem Gehalt (3%), so tritt der Endpunkt der Reaction durch Farbenumschlag scharf ein; jedoch beobachtet man — in Folge der Bildung von Jodoform (aus dem beigemengten Ammoniumcitrat und Alkohol) — einen zu grossen Verbrauch von Jod. Die Versuche sollen mit möglichst reinem colloïdalen Silber wiederholt werden. Die dabei entstandene Lösung ist milchig, gelblich-weiss, bei genügender Verdünnung durchsichtig, hält sich längere Zeit unverändert, wird aber durch geringe Mengen Salpetersäure und anderer Mineralsäuren sofort gefällt, unter Abscheidung des gesammten Jodsilbers. Vielleicht ist es möglich, durch feine Messungen den Betrag der Wärmetönung festzustellen, die beim Uebergange des colloïdalen in das unlösliche Jodsilber stattfindet.

Schliesslich sei ein Versuch kurz erwähnt, der die Wirkung des elektrischen Stromes auf das colloïdale Silber zum Gegenstand hatte. Wie schon Barus und Schneider beobachteten, ist die schwache Leitung, die dasselbe in wässriger Lösung zeigt, den Begleitsubstanzen zuzuschreiben. Die Nichtleitung des Stroms durch das colloïdale Silber gilt als Stütze der Annahme, dass es sich um eine Suspension feinster Theilchen handele. — So zeigte sich auch bei unserem Versuche sehr schwache Leitung des Stromes, der jedoch eine Wanderung von Silbertheilchen bewirkte: an der Kathode fand sich nach einiger Zeit graues, schwammiges Silber, an der Anode ein brauner Schlamm abgeschieden, der sich in Wasser mit grüner Farbe löste und nur Silber enthielt. Beim Trocknen im Exsiccator ging diese Modification in eine goldgelbe über, die in Wasser unlöslich war.

Die obigen Versuche, so lückenhaft sie noch sind, zeigen deutlich, dass man es mit eigenartigen Verhältnissen zu thun hat, deren nähere Erforschung unsere Kenntnisse von colloïdalen Körpern sicherlich erweitern und vertiefen wird.

Dresden, August 1897.

Ueber einen neuen Fall der Isomerisation des Dihydrocarvons zu Carvenon;

von

Iw. Kondakow und **Th. Gorbunow.**

Vor einiger Zeit hatte einer von uns[1]) den Beweis erbracht, dass der secundäre, hydroaromatische Alkohol, Menthol, keine ihm entsprechenden Haloïdanhydride, weder bei der Bearbeitung mit Phosphorchlorid und -bromid, noch bei der Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren giebt, sondern dass er hierbei in Derivate übergeht, welche dem tertiären Menthol entsprechen und durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren zu Menthen Δ_1 erhalten werden.[2]) — Auf Grund dieser Daten wurde schon damals die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Umwandlung vollständig analog sei der von Wischnegradsky[3]) und Kondakow[4]) festgestellten Umwandlung des Methylisopropylcarbinols in Dimethyläthylcarbinol. Gleichzeitig wurde darauf hingewiesen, dass auf Grund der Aehnlichkeit des Carvomenthols mit dem Menthol zu erwarten sei, dass aus ersterem unter analogen Bedingungen die Haloïdanhydride des tertiären Carvomenthols anstatt derjenigen des secundären Carvomenthols sich bilden würden und dass folglich auch das von Baeyer dargestellte Bromanhydrid des secundären Carvomenthols, entgegen seiner Ansicht, ein tertiäres sein müsse.

Unsere folgenden Untersuchungen waren darauf gerichtet, diese Schlussfolgerungen zu bestätigen und festzustellen, welche Haloïdanhydride aus dem secundären Carvomenthol erhalten werden. Bei der Bearbeitung dieser Fragen stiessen wir auf einige recht interessante Facta, die zu erwähnen nicht überflüssig sein dürfte.

---

[1]) Kondakow, Ber. 28, 1618.

[2]) Möglicher Weise mit einer geringen Beimengung der dem secundären Menthol entsprechenden Derivate bei Anwesenheit von Menthen Δ_2 im Menthen Δ_1.

[3]) Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 9, 160.

[4]) Das. 19, 300.



Zur Erreichung der uns gesteckten Ziele musste das Ausgangsmaterial, Carvomenthol, dargestellt werden. Letzteres kann nach verschiedenen Methoden erhalten werden, und zwar aus festem Terpineol mit dem Schmelzp. 35° (nach Wallach[1]), oder aus Thujon (Tanaceton) (nach Semmler und Wallach[2]), oder endlich (nach Baeyer[3]) aus Caron.

Nach der ersten Methode muss das Terpineol zunächst durch Oxydation mit Permanganat in Trioxyhexahydrocymol übergeführt werden, das aus letzterem nach dem Wallach'schen oder Baeyer'schen Verfahren erhaltene Carvenon muss vermittelst Natriums in alkoholischer Lösung zu Tetrahydrocarveol reducirt und hierauf behufs Reinigung zu Tetrahydrocarvon oxydirt, und das so erhaltene Keton wiederum zum Alkohol reducirt werden. Diese Methode ist, wie man sieht, durchaus nicht einfach, auch ist die Ausbeute an Carvomenthol keine grosse, da bei der Umwandlung des Trioxyhexahydrocymols in Carvenon sich Nebenprodukte bilden. Die Methode von Semmler und Wallach zur Darstellung des Tetrahydrocarveols aus Tanaceton, wobei als intermediäres Produkt Carvotanaceton entsteht, bietet keinerlei Vorzüge in Bezug auf Einfachheit und Billigkeit dem ersten Verfahren gegenüber.

Ebenso wenig unterscheidet sich das von einem der scharfsinnigsten Forscher auf dem Gebiete der Terpene, v. Baeyer, vorgeschlagene Verfahren durch wesentliche Vorzüge von den beiden erstbeschriebenen. Nach dieser Methode wird das Carvon zu Dihydrocarveol reducirt, letzteres in den Essigester übergeführt, zu diesem Jodwasserstoff addirt, das entstandene Jodür mit Zinkstaub reducirt und hierauf der Essigester verseift, schliesslich wird das „unreine" Tetrahydrocarveol durch Oxydation mit Permanganat von den ungesättigten Verbindungen befreit.

Aus dem bisher Gesagten kann man sich leicht überzeugen, dass alle erwähnten Methoden mehr oder weniger wesentliche Nachtheile haben, wovon wir uns recht oft bei der Bereitung des Tetrahydrocarveols überzeugen konnten. In

---

[1]) Ann. Chem. 277, 120.
[2]) Ber. 27, 895; 28, 1959.
[3]) Das. 26, 822.

Folge dessen bemühten wir uns natürlich, diese Methoden zu verbessern, oder, wenn möglich, sie durch eine andere, bessere zu ersetzen.

Unser Versuch in letzterer Richtung wurde, wie es scheint, von Erfolg gekrönt, so dass wir es für zweckmässig halten, das von uns entdeckte Verfahren in Kürze zu beschreiben. Als Ausgangsmaterial für die Bereitung des Carvomenthols diente uns das Dihydrocarvon $\Delta 8.9$, welches nach Wallach[1]) durch Reduction des Carvons erhalten wurde. Wie von C. Wagner[2]) vorhergesagt und später durch die Untersuchungen von Tiemann und Semmler bestätigt wurde, ist jetzt die allgemein acceptirte Structur des Dihydrocarvons folgende:

```
            CH3
            |
            H
            C
          /   \
      H2C       CO
       |         |
      H2C       CH2
          \   /
            C
            H
            |
      CH3—C=CH2
```

Bei der Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren an ein derartiges ungesättigtes Keton, welches durch seine Structur an die Aethylenkohlenwasserstoffe mit der doppelten Bindung beim tertiären Kohlenstoffatom erinnert, müsste die Bildung eines halogensubstituirten Tetrahydrocarvons mit dem Halogenatom bei $\Delta 8.$ erwartet werden.

Von derartigen halogensubstituirten Derivaten ist nur ein einziges bekannt, und zwar das von Baeyer[3]) erhaltene sogenannte Bromwasserstoffdihydrocarvon, welches bei der Behandlung mit essigsaurem Natrium in Essigsäurelösung ein Gemisch von Dihydrocarvon[4]) und einem Körper von unbe-

---

[1]) Ann. Chem. **279**, 377.

[2]) Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. **26**, 327.

[3]) Ber. **28**, 1589.

[4]) Das ist kaum wahrscheinlich, wenn bei den v. Baeyer'schen Versuchen das Dihydrocarvon vollständig in die Bromwasserstoffverbindung übergeführt worden war.

kannter Structur, dem Carvenon Wallach's (nach v. Baeyer Carveol) giebt und bei der Bearbeitung mit alkoholischer Kalilösung in Caron übergeht; die Structur des letzteren scheint nach den neuesten Untersuchungen v. Baeyer's der zuerst von Wagner[1]) vorgeschlagenen Formel zu entsprechen.

In Betreff des Carvenons ist ferner bekannt, dass es zu Tetrahydrocarveol reducirt wird. Das Caron geht schon beim einfachen Kochen in Carvenon über und giebt mit Bromwasserstoff Bromwasserstoffdihydrocarvon (?) (v. Baeyer[2]).

Die angeführten Daten lagen der von uns vorgeschlagenen Methode zur Darstellung des Tetrahydrocarveols zu Grunde. Wir gingen von der Voraussetzung aus, dass, wenn es uns gelingen sollte, das Bromwasserstoffdihydrocarvon durch Zinkstaub in alkoholischer Lösung zu reduciren, wir dann über ein sehr einfaches Verfahren der Tetrahydrocarvondarstellung verfügen würden. Wenn sich aber bei einer derartigen Umwandlung des Bromwasserstoffdihydrocarvons in Folge von Bromwasserstoffabspaltung andere Nebenprodukte bilden sollten, so müssten dieselben aus Carvenon, Caron und dem bis jetzt noch nicht erhaltenen, oder richtiger, nicht isolirten Keton $\Delta 4.8.$ bestehen.

Bei einem derartig ungünstigen Verlauf der Reaction müssten die gebildeten Produkte direct in Tetrahydrocarveol umgewandelt werden. Zu diesem Zwecke müsste zunächst das beigemengte Caron durch einfaches Kochen (nach v. Baeyer) in Carvenon übergeführt, und hierauf das ganze Produkt in alkoholischer Lösung zu Tetrahydrocarveol reducirt werden, oder aber man müsste das Tetrahydrocarvon und Keton $\Delta 4.8.$ von Carvenon und Caron in Form von Verbindungen mit saurem schwefligsaurem Alkali abscheiden, wobei die beiden letzterwähnten Ketone, da sie sich mit dem Alkali nicht verbinden, im Rückstande bleiben würden; oder man müsste das erhaltene Gemisch nochmals mit Bromwasserstoff bearbeiten und das Bromirungsprodukt wiederum mit Zinkstaub reduciren.

Von solchen Voraussetzungen ausgehend, beschäftigten wir uns zunächst mit der Darstellung von Bromwasserstoffdihydrocarvon.

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 27, 356.

[2]) Ber. 27, 1921.

Das dazu benutzte Dihydrocarvon wurde nach dem Wallach'schen Verfahren bereitet und hatte den Siedep. 221°—222°. Seine Bearbeitung mit Bromwasserstoff wurde zunächst nicht in Essigsäurelösung ausgeführt, wie es v. Baeyer[1]) gethan hatte, sondern in Petroläther, analog dem von Beckmann und Pleissner[2]) bei der Bereitung der Bromwasserstoffverbindung des Pulegons, eines der Structur nach dem Dihydrocarvon sehr ähnlichen Ketons, eingehaltenen Verfahren.

Das Dihydrocarvon wurde zu diesem Zwecke in der fünffachen Gewichtsmenge leicht siedenden Petroläthers gelöst und in diese, vorher auf −20° abgekühlte Lösung trockner, bromfreier Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die so gesättigte Lösung wurde darauf 24 Stunden lang an einem dunkeln Orte stehen gelassen, wobei sich auf dem Boden der Flasche eine schwere, ölige, gefärbte Schicht bildete. Bei den ersten Versuchen wurde diese schwere Schicht, isolirt und von der leichteren Schicht getrennt, untersucht. Da sich aber dabei herausstellte, dass erstere aus derselben Substanz besteht, wie die im Petroläther gelöst zurückbleibende, so wurde bei den folgenden Versuchen der als Lösungsmittel verwendete Petroläther direct im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestillirt unter Anwendung einer gekühlten Vorlage. Der nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels zurückgebliebene Rückstand wurde, behufs Entfernung des Bromwasserstoffs, mit Eiswasser gewaschen und mit Aethyläther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde über entwässertem Natronsulfat getrocknet und, nachdem das neue Lösungsmittel ebenfalls im Vacuum abdestillirt worden war, wurde der Rückstand, welcher an Gewicht das in die Reaction eingeführte Keton um ein Geringes übertraf, bei einem Druck von 10 Mm. der fractionirten Destillation unterworfen. Hierbei wurden folgende Fractionen erhalten:

1. 113°—115° (3/4 des ganzen Produkts).
2. 115°—154°.

Bei der zweiten Destillation blieb, bei demselben Druck, die Siedetemperatur der ersten Fraction unverändert, während

---

[1]) Ber. 28, 1589.
[2]) Ann. Chem. 262, 1.

aus dem zweiten Antheile noch eine bei 113°—115° siedende Quantität ausgeschieden wurde. Die erste Fraction der Substanz ist leichter als Wasser, enthält Spuren von Brom und siedet bei der Destillation unter einem Druck von 758 Mm. zwischen 232°—233°. Diese Substanz ist, wie der Siedepunkt und andere weiter unten beschriebene Eigenschaften beweisen, als Carvenon zu betrachten. Was den höhersiedenden Antheil der Substanz betrifft, so ist er schwerer als Wasser und enthält Brom.

Die an ihr ausgeführte Brombestimmung ergab Folgendes:

0,6905 Grm. Substanz gaben 0,2612 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}OHBr$:	Gefunden:
Br	34,33	16,10 %.

Dieses Bromprodukt, welches eine erhebliche Menge Carvenon enthält, zersetzt sich beim Stehen unter Ausscheidung von Bromwasserstoff.

Aus den angeführten Daten ist zu ersehen, dass das Dihydrocarvon, unter der Einwirkung von Bromwassserstoff, in ähnlicher Weise zu Carvenon isomerisirt wird, wie durch Einwirkung von concentrirter (v. Baeyer[1]) und verdünnter Schwefelsäure (Wallach[2]). Nachdem dieses mit Bestimmtheit festgestellt worden war, wurde der hochsiedende Antheil der Substanz, in welcher die Anwesenheit von Bromwasserstoffdihydrocarvon vorausgesetzt wurde, mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung bearbeitet, wobei aber nicht, wie zu erwarten war, Tetrahydrocarvon resultirte, sondern Carvenon mit einem Siedepunkt von 232°—233°. Die Hauptmenge des Carvenons aber, welche schon bei der ersten Destillation ausgeschieden worden war, wurde hierauf, behufs Entfernung des in ihm enthaltenen Bromproduktes, unter denselben Bedingungen mit Zinkstaub bearbeitet und vollständig in Carvenon mit dem Siedep. 232°—233° übergeführt. Auf diese Weise wurde nachgewiesen, dass das Dihydrocarvon bei der oben beschriebenen Bearbeitung zunächst mit Bromwasserstoff und hernach mit Zinkstaub vollständig in Carvenon übergeht.

[1]) Ber. 27, 1921.

[2]) Ann. Chem. 286, 160.

Die Bestimmung des spec. Gew. des Carvenons ergab Folgendes:

Gewicht der Substanz bei 20° = 2,7640.
Gewicht des Wasssers bei 20° = 2,9919.

Folglich ist das spec. Gew. des Carvenons $d\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0{,}921$.

Die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens im Pulfrich'schen Apparat bei 20° ergab Folgendes:

$$n_D = 1{,}47664.$$

Hieraus ergiebt sich nach der Lorentzow'schen Formel ein molekulares Lichtbrechungsvermögen von 46,63.

Für das Carvenon aber wird, wenn man in ihm zwei Doppelbindungen und das Sauerstoffatom in Form einer Hydroxylgruppe annimmt, berechnet:

$$C_{10}H_{15}OH = 46{,}76.$$

Die Eigenschaften des von uns erhaltenen Carvenons decken sich also fast vollständig mit denen des Wallach'schen[1]) Carvenons. Irgend welche andere Nebenprodukte, ausser dem Carvenon, werden bei den oben beschriebenen Manipulationen, wenn sie nur richtig und sorgfältig ausgeführt werden, nicht erhalten, so dass unter Anderem die Prüfung auf etwa in ihm enthaltenes Keton Δ 4.8. mit Nitrosylchlorid keine blaue (v. Baeyer[2]), sondern grüne Färbung ergab. Die Bearbeitung des Dihydrocarvons mit Bromwasserstoff in Essigsäurelösung gab dieselben Resultate, wie die von uns beschriebenen.

Nachdem wir auf diese Weise die Isomerisirung des Dihydrocarvons zu Carvenon festgestellt hatten, bemühten wir uns gleich darauf, aus letzterem die Bromwasserstoffverbindung in Essigsäurelösung zu erhalten. Doch gab das Carvenon, nachdem es eine Woche mit Bromwasserstoff-Essigsäure gestanden hatte, nur sehr wenig Bromprodukt, welches wiederum bei einem Druck von 10 Mm. zwischen 115°—154° überdestillirte. Diese Thatsache ist, soweit uns bekannt, noch von keinem beobachtet worden und beweist erstens, dass das Carvenon sich äusserst schwierig mit der erwähnten Säure verbindet und zweitens, dass dieses sein Additionsprodukt mit dem

---

[1]) Ann. Chem. 277, 127.

[2]) Ber. 28, 1593.

aus Caron und Dihydrocarvon identisch ist. Es ist deswegen sehr wahrscheinlich, dass diese Bromverbindung eigentlich als ein Derivat des unbekannten Ketons Δ4.8., nicht aber der drei oben erwähnten Verbindungen sei. Diese Facta, zu deren endgültiger Klärung die entsprechenden Untersuchungen von uns weiter geführt werden, sind nicht nur an und für sich interessant, sondern verdienen auch deswegen eine besondere Beachtung, weil mit ihnen die Beantwortung der Frage über den Bau des Carvenons und sogar, wenn man will, des Carons und der Frage über die Ordnung der Anlagerung des Bromatomes zum Pulegon und über die Stellung des Bromatomes, sowohl im Bromwasserstoffpulegon, als auch im oben erwähnten Bromprodukte, gegeben ist.

Mit den von uns angeführten Daten stimmen auch die älteren, von den Forschern als nothwendig angenommenen, nicht überein.

So entsteht jetzt z. B. die Frage, was für ein Bromprodukt v. Baeyer[1]) aus dem Caron bei der Bearbeitung mit Bromwasserstoff-Essigsäure erhalten hat und ob dasselbe wirklich mit dem Bromwasserstoffdihydrocarvon identisch war oder, wie sich die Sache uns jetzt darstellt, mit dem Bromwasserstoffcarvenon, oder aber mit der Bromverbindung des Ketons Δ4.8. Unzweifelhaft steht auf jeden Fall das fest, dass bei der von v. Baeyer ausgeführten Bearbeitung des Dihydrocarvons mit Bromwasserstoff ersteres, wenn auch nur theilweise, eine Umwandlung in Carvenon erlitt, welche dem Forscher entging. Gegenwärtig wird von uns das Verhalten des Dihydrocarvons, des Carvenons und des Carons zu organischen Säuren und den anderen Halogenwasserstoffsäuren untersucht und zwar erstens, um die isomerisirende Einwirkung letzterer auf erstere Verbindungen festzustellen, zweitens behufs Vergleichung der Halogenwasserstoffverbindungen, welche aus denselben erhalten werden, und drittens zur Aufklärung des gegenseitigen Ueberganges des Dihydrocarvons, des Carvenons und des Carons in einander.

Augenblicklich können wir schon einige hierher gehörige Daten mittheilen.

---

[1]) Ber. 27, 1920.

So wird z. B. das Dihydrocarvon durch Einwirkung von Chlorwasserstoff-Essigsäure bei Zimmertemperatur vollständig in Chlorwasserstoffdihydrocarvon (?) umgewandelt.

Dieses Chlorketon ist schwerer als Wasser und siedet unter einem Druck von 15 Mm. bei 155,5°—157°.

Die Bestimmung seines spec. Gew. ergab Folgendes:

Gewicht der Substanz bei 20° = 3,0715.
Gewicht des Wassers bei 20° = 2,9919.

Daraus berechnet sich das spec. Gew. des Dihydrocarvons:

$$d\frac{20^{\circ}}{20^{\circ}} = 1,0266.$$

Die Bestimmung der Drehung der Polarisationsebene im Laurent'schen Apparate bei 20° ergab Folgendes:

$$\alpha = -12,03;\ d = 1,0266.\quad \alpha_D = 11,72.$$

Die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens im Pulfrich'schen Apparate bei 20° ergab:

$$n_D = 1,47877.$$

	Berechnet für d. Chlorketon $C_{10}H_{17}ClO$:	Gefunden:
M	52,16	52,30 %.

Das beschriebene Chlorketon verliert bei der Bearbeitung mit alkoholischer Natronlauge bei niederer Temperatur die Elemente des Chlorwasserstoffs nicht vollständig. Um den Chlorwasserstoff vollständig zu entfernen, muss das Chlorketon wenigstens 2 Stunden lang mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt werden. Das Produkt der Chlorwasserstoffabspaltung ist Caron. Das auf diese Weise erhaltene Caron besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher, vielleicht wie v. Baeyer behauptet, an den der Pfeffermünze und des Camphers erinnert; nach unserer Meinung jedoch ist dieser Geruch dem des Carvenons ähnlich.

Das Caron siedet äusserst constant zwischen 101°—102° unter einem Druck von 15 Mm.

Die Bestimmung seines spec. Gew. gab folgendes Resultat:

Gewicht der Substanz bei 21° = 2,8515.
Gewicht des Wassers bei 21° = 2,9883.



Hieraus berechnet sich das spec. Gew. $d\frac{21^{\circ}}{21^{\circ}} = 0,9575$.

Nach v. Baeyer[1]) aber ist das spec. Gew. des Carons $d = 0,9567$.

Die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens des Carons im Pulfrich'schen Apparate bei 21° gab:

$$n_D = 1,47664.$$

	Berechnet für $C_{10}H_{17}O$:	Gefunden:
M	44,11	44,82 %.

Die Bestimmung der Drehung der Polarisationsebene mit dem Laurent'schen Apparate in alkoholischer Lösung 1:10 gab Folgendes:

$$\alpha = +14,10^{\circ};\ d = 0,8087;\ \alpha_D = +174,36^{\circ}.$$

Nach v. Baeyer[2]) aber dreht das Caron $\alpha_D = +173,8^{\circ}$.

Zu dem über das Caron Mitgetheilten können wir noch hinzufügen, dass es durch Kaliumpermanganat ziemlich leicht oxydirt wird, obgleich v. Baeyer[3]) behauptet, dass das Caron dem erwähnten Oxydationsmittel gegenüber sich sehr beständig verhält.

Um auf die Darstellung des Tetrahydrocarveols zurückzukommen, müssen wir bemerken, dass das von uns erhaltene Carvenon nach der Wallach'schen[4]) Methode zu Carvomenthol reducirt wurde. Ueber das Verhalten dieses Alkohols und des aus ihm erhaltenen Carvomenthens zu den Halogenwasserstoffsäuren wird eine Separatmittheilung gemacht werden.

Aus dem Vorhergehenden können wir vorläufig den Schluss ziehen, dass das von uns gefundene Verfahren zur Ueberführung des Dihydrocarvons in Tetrahydrocarveol von allen bis jetzt bekannten das billigste, einfachste und bequemste ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

[1]) Ber. 28, 639. [2]) Das. S. 639. [3]) Das. 27, 1920.
[4]) Ann. Chem. 277, 107.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Kohlengase;

von

P. Fritzsche.

Wäscht man die bei der trocknen Destillation der Kohlen entstehenden Gase durch starke Schwefelsäure, so scheiden sich in letzterer braun gefärbte Körper ab, welche in Bezug auf Consistenz alle zwischen einem festen Harze und einem dünnflüssigen Oele liegenden Stufen einnehmen. Am leichtesten geht die Bildung der harzigen Körper von statten, welche schon mit stark verdünnter Säure zu gewinnen sind, während die dünneren Oele erst bei längerer Berührung des Gases mit conc. Schwefelsäure entstehen. Bleiben die harzartigen, dunkelbraun bis schwarz gefärbten Körper längere Zeit mit starker Schwefelsäure in Berührung, so werden sie fester und fester und liefern schliesslich eine bröcklige, leicht zerreibliche Kohle. Man kann die flüssigeren Produkte von den harzigen getrennt erhalten, wenn man das Gas in nicht zu langsamem Strome durch mehrere mit Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen streichen lässt, von denen die erste nur Säure von 62°—64° Bé. enthält, während die anderen 66 procent. Säure enthalten; die leicht verkohlenden Produkte kommen dann nur in der ersten Flasche zur Ausscheidung. Die Säure enthält die flüssigen Körper theils gelöst, theils suspendirt und giebt sie beim mässigen Verdünnen mit Wasser ab, so dass man zwei leicht von einander zu trennende Schichten gewinnt. Wäscht man die Oele mit Wasser, so beobachtet man, dass ein Theil derselben sich in Wasser löst, die grün gefärbte, wässrige Lösung trübt sich aber beim weiteren Wasserzusatz und scheidet wieder Oel ab. Der mit wenig Wasser nicht lösliche Antheil des Oels verändert sich auch mit viel Wasser nicht weiter.

Derartige Beobachtungen sind zuerst von Berthelot[1]) bei Behandlung des Pariser Leuchtgases mit Schwefelsäure gemacht und die entstandenen Produkte wurden von ihm untersucht. Seitdem hat man sich nicht mehr mit dem Gegenstande beschäftigt, obgleich dabei sicher noch manche interessante

[1]) Compt. rend. 82, 871 ff.

Beobachtung gemacht werden und besonders auch Aufschluss über die Natur der Gase erhalten werden könnte, welche bei der Destillation der Kohlen neben Methan, Aethan, Aethylen, Propylen, Butylen, Acetylen etc. entstehen und sich bisher unserer genaueren Kenntniss entzogen haben. Die von Berthelot gewonnenen Resultate können kaum als eine Lösung der Aufgabe angesehen werden, geben vielmehr zu berechtigten Zweifeln Anlass, um so mehr als sich auch im übrigen seine Angaben über die Zusammensetzung des Leuchtgases als nicht zutreffend erwiesen haben.

Berthelot erhielt aus dem Pariser Leuchtgase 25 Grm. dieser Condensationsprodukte aus 100 Cubikm. Gas. Aus diesen 25 Grm. hat er 6 verschiedene Körper isolirt, deren Siedepunkt zwischen 80° und 320° liegt und in solcher Reinheit hergestellt, dass die Elementaranalysen vorzüglich mit den Forderungen der Theorie übereinstimmen. Er hat sogar auch die Gewichtsmengen der einzelnen entstandenen Produkte mit Sicherheit festgestellt. Nach ihm sind die Körper entstanden durch Condensation des Dimethylacetylens und des Methylacetylens zu Körpern der aromatischen Reihe. Die conc. Schwefelsäure spielt dabei nur die Rolle der Contaktsubstanz, ohne eine nachweisbare Verbindung mit den Kohlenwasserstoffen einzugehen. Es vereinigen sich 3 Mol. Methylacetylen zu Trimethylbenzol und 3 Mol. Dimethylacetylen zu Hexamethylbenzol. Das Propylacetylen, welches ebenfalls als ein Grundstoff für die Bildung der Condensationsprodukte angesehen wird, soll sich zunächst zu einem Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, polymerisiren, aus welchem dann durch Oxydationswirkung der Schwefelsäure der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ entstünde. Durch einfache Addition von 3 Mol. Propylacetylen wird die Bildung des Colophen genannten Kohlenwasserstoffs, $C_{15}H_{24}$, erklärt. Die Gesammtmenge der Condensationsprodukte würde sich danach auf Methyl-, Dimethyl- und Propylacetylen zurückführen lassen und die Menge an letzteren Körpern könnte einen Maassstab für die zu erwartende Menge an Condensationsprodukten abgeben. Entzieht man dem Gase die substituirten Acetylene auf andere Weise, so könnte das so gereinigte Gas keine oder doch nur noch sehr geringe Mengen von Condensationsprodukten bei der Behandlung mit Schwefel-

säure geben. Diese 3 Acetylene liefern aber mit Kupferchlorürlösung Metallverbindungen, welche allerdings zum Theil in der ammoniakalischen Flüssigkeit löslich sind, immerhin dem Gase durch Waschen mit Kupferchlorürlösung entzogen werden können. Der Versuch ergiebt nun, dass nach der Behandlung mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung die Ausscheidung von Condensationsprodukten kaum geschwächt erscheint. Es müssen also wohl vorwiegend andere Körper sein, welche zur Bildung der Condensationsprodukte Veranlassung geben. Damit soll nicht gesagt sein, dass die Condensation nicht in dem Sinne Berthelot's auch stattfinden könne, nur spielt sie jedenfalls bei dem ganzen Vorgang nicht die Rolle, welche ihr beigelegt wird.

Die condensirende Wirkung der Schwefelsäure ist als nur zusammenfügend bisher erst in wenigen Fällen sicher festgestellt, meistens spielen dabei Oxydationsvorgänge die Hauptrolle. Dass sich Crotonylen, $CH_3—C\equiv C—CH_3$, beim Schütteln mit Schwefelsäure in Hexamethylbenzol verwandelt, wurde von Almendingen[1]) bestätigt. Valerylen geht nach Bouchardat[2]) in Polymere über bei der Behandlung mit Vitriolöl. Mesitylen entsteht bei Destillation der mit Wasser versetzten Lösung des Allylens, $CH_3—C\equiv CH$, in conc. Schwefelsäure. Schorlemmer erhielt Kohlenwasserstoffe, welche als Substitutionsprodukte der Acetylenreihe aufgefasst werden können, bei der Behandlung der leichtsiedenden Antheile des aus Cannelkohle entstehenden Theers[3]) mit conc. Schwefelsäure.

Behandelt man verschiedene durch trockne Destillation von Kohlen gewonnene Gasarten mit conc. Schwefelsäure, so kann man nicht erwarten, immer genau dasselbe Resultat zu erhalten. Auf die Bestandtheile des Gases sind ohne Zweifel so viele Factoren von Einfluss, dass selbst aus den gleichen Kohlen gewonnenes Gas zu verschiedenen Zeiten verschiedene Eigenschaften besitzen wird. Ich habe Leuchtgas aus verschiedenen Städten und Koaksofengas von verschiedenen Werken mit conc. Schwefelsäure behandelt und die erhaltenen

---

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. 13, 392.
[2]) Bull. 33, 24.
[3]) Ann. Chem. 139, 244.

Condensationsprodukte gewogen und untersucht. Die Mengen schwankten von 5—15 Grm. pro 1 Cubikm. Hier zeigt sich schon ein auffälliger Unterschied gegen die früheren Untersuchungen, bei denen aus 100 Cubikm. Gas nur 25—30 Grm. gewonnen wurden. Es wäre denkar, dass die jetzt übliche höhere Erhitzung der Retorten Veranlassung zur Entstehung einer grösseren Menge an Wasserstoff armer, flüchtiger Körper gebe, oder dass die Anwendung von Zusatzkohlen diese Wirkung hätte. Die Beschaffenheit der erhaltenen Produkte zeigt meist ebenfalls einen auffälligen Unterschied, indem ein Theil des erhaltenen Oels sich mit grüner Farbe in Wasser löste; nach dem Waschen mit Pottaschelösung und Trocknen blieben noch ca. $^3/_5$ der Gesammtmenge an destillirbaren Körpern übrig. Bei der Destillation der Oele begann das Sieden zumeist bald über 100° und stieg allmählich auf 300°, ohne dass an irgend einer Stelle der Quecksilberfaden länger verweilt hätte. Zwischen 200° und 220° geht mit den Oelen ein krystallisirender Körper über, den man durch Ausfrieren entfernen kann. Wiederholte, mit der grössten Vorsicht ausgeführte Destillationen der Oele haben mir keinen Anhalt gegeben, aus dem Siedepunkte auf die Anwesenheit eines bestimmten Körpers zu schliessen. Auch als ich mehrere 100 Grm. der Oele der Destillation unterwarf, konnte ich zu keinem anderen Resultate kommen. Bei einem Versuche habe ich mehrere Kilo dieser Produkte erhalten; das verwendete Koaksofengas war mit Oel gewaschen, um Benzol zu entfernen, und wurde, nachdem es durch einen Reiniger von Schwefelwasserstoff befreit war, unter einem Ueberdruck von 4 Atm. in einem Apparat mit conc. Schwefelsäure behandelt, welcher ein gründliches Durchmischen von Säure und Gas ermöglichte. Hierbei kamen auch die entstandenen Condensationsprodukte immer wieder mit der Säure in Berührung, so dass die reichliche Entstehung von Sulfonsäuren aus den Kohlenwasserstoffen, welche hierbei stattfand, möglicher Weise hierauf zurückzuführen ist.

Die bei diesem Versuche gewonnenen Condensationsprodukte schieden beim längeren Stehen an einem kühlen Orte reichliche Mengen wohl ausgebildeter Krystalle aus, von welchen ein Theil durch Absaugen von dem dickflüssigen, braunen Oele getrennt wurde. Der Körper erwies sich als sehr schwer löslich

in kochendem Wasser und konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren daraus rein erhalten werden. Es war das Eisenoxydulsalz einer Sulfonsäure. Die Bildung desselben erklärt sich daraus, dass die Behandlung des Gases mit der Säure in einem gusseisernen Gefässe geschehen war. Um von der Säure grössere Quantitäten zu gewinnen, wurde das abgesaugte braune Oel mit Natronlauge im geringen Ueberschuss gewaschen und, nachdem die Salzlösung mechanisch von dem überstehenden Oele getrennt war, erstere eingedampft. Hierbei schieden sich auf der Oberfläche mit fortschreitender Concentration reichliche Mengen sehr übel riechender Körper ab; die eingeengte erkaltete Lösung erstarrte zu einem schmutzig braunen Krystallbrei, in welchem schön seideglänzende, weisse Schüppchen sichtbar waren. Durch wiederholtes Absaugen und Umkrystallisiren wurde schliesslich ein weisses Salz gewonnen, welches zur Darstellung der meisten übrigen Salze diente; nur das Ammoniaksalz wurde direct aus dem Rohprodukt durch Waschen mit Aetzammoniak gewonnen.

Das Kupfersalz der Säure wurde aus dem Natronsalz durch Fällen einer verdünnten Lösung mit Kupfersulfat und mehrmaliges Umkrystallisiren erhalten. Es besitzt im wasserhaltigen Zustande eine zarte bläuliche Farbe, welche beim Trocknen im Dampftrockenschrank in schönes Blassgrün übergeht. Das getrocknete Salz diente zur Elementaranalyse. Dieselbe ergab:

	Berechnet für $C_{15}H_{25}SCu_{1/2}O_4$:	Gefunden:
C	54,13	53,91 %
H	7,52	7,64 „
S	9,62	9,67 „
Cu	9,47	9,47 „
O	19,26	—.

Dem Salze kommt demnach die Formel $(C_{15}H_{25}SO_4)_2Cu$ zu. Im wasserhaltigen Zustande enthält es 6 Mol. Krystallwasser, verliert aber beim längeren Liegen an trockner Luft schon geringe Mengen davon. (Berechnet für $(C_{15}H_{25}SO_4)_2Cu + 6aq. = 13,97\,\%$; gefunden $= 13,88\,\%$ aq.).

Die freie Säure lässt sich aus dem Kupfersalze (welches man im zerriebenen Zustande in Wasser suspendirt) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gewinnen. Die vom Schwefelkupfer getrennte Lösung reagirt sehr stark sauer, fällt Eisen-

und Kupfersulfatlösungen und hinterlässt beim Eindampfen eine krystallinische, weisse Säure, welche in Wasser, auch in kaltem, leicht löslich ist. Sie ist sehr beständig und wird von heisser, conc. Schwefelsäure nicht angegriffen. Aus Kochsalzlösung macht sie beim Erwärmen Salzsäure frei.

Besonders bemerkenswerth sind die Eigenschaften der Alkalisalze. Dieselben schäumen beim Schütteln der wässrigen Lösungen wie Seifenlösung, auch vermögen sie Fette zu emulgiren, so dass sie auch wie Seifen wirken. Für Phenole haben sie ein grosses Lösungsvermögen und liefern damit völlig klare Lösungen, welche vor den Lösungen der Phenole in Seifenlösung den Vorzug haben, dass sie nicht alkalisch reagiren.

Das Ammoniaksalz, $C_{15}H_{25}SO_4NH_4$, enthält 4,38 % N; gefunden wurden 4,31 % und 4,34 % N; das krystallwasserhaltige Salz, $C_{15}H_{25}SO_4NH_4 + 2aq.$ enthält 10,02 % aq., gefunden wurden 10,02 %; es verliert sein Krystallwasser bei 100° leicht. Die Krystalle sind eine seideglänzende, faserige Masse, welche aus den genügend eingeengten Lösungen sehr voluminös auskrystallisirt und grosse Mengen Mutterlauge aufgesaugt enthält. Durch Absaugen und Pressen erhält man schön weisse, zarte, leicht zerbrechliche Nädelchen, die sich speckig anfühlen. In kaltem Wasser ist es mässig leicht löslich, in heissem leicht löslich.

Das Natronsalz, $C_{15}H_{25}SO_4Na + 6aq.$, enthält 25 % aq. und 9,87 % S, gefunden wurden 24,56 % aq. und 10,13 % S. Es ist nicht so leicht absolut rein zu erhalten, wie das Ammoniaksalz, was sich schon an der selbst nach zehnmaligem Umkrystallisiren schwach gelblichen Färbung des Salzes zu erkennen giebt. Die Schwefelbestimmung wurde bei diesem Salze nach der Eschka'schen Methode ausgeführt, die sich für alle nicht zu leicht flüchtigen organischen Körper ihrer Einfachheit wegen sehr empfiehlt. Die Löslichkeit ist etwas geringer, als die des Ammoniaksalzes; es krystallisirt in seideglänzenden Schuppen, welche ebenfalls schon bei mässiger Concentration der Lösung eine das ganze Gefäss erfüllende voluminöse Masse bilden. Das Salz verwittert, ist nicht schmelzbar, bei 200° fängt es an, sich zu bräunen.

Die Erdalkalisalze sind in kaltem Wasser sehr schwer

löslich, in heissem leichter und krystallisiren daraus in lockeren, weissen Nadeln, welche leicht rein zu erhalten sind. Das Kalksalz, $(C_{15}H_{25}SO_4)Ca + 2^1/_2$ aq., kann man aus Chlorcalcium durch Fällen mit dem Natronsalze gewinnen. Die Analyse ergab 5,82 % Ca, berechnet 5,82 %.

Sehr schwer löslich sind die meisten Metallsalze der Säure. Das Eisenoxydulsalz entsteht bei der Fällung einer Eisenvitriollösung mit der freien Säure oder einem Alkalisalze. Im reinen Zustande ist es völlig weiss, wird aber an feuchter Luft bald gelblich. Im trocknen Zustande oxydirt es sich nicht, verliert nur leicht Krystallwasser. Das durch Fällung erhaltene Salz erwies sich als identisch mit dem durch Absaugen aus den Condensationsölen direct gewonnenen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_{15}H_{25}SO_4)_2Fe + 7$ aq.: berechnet 16 % aq. und 7,14 % Fe, gefunden 15,62 % aq. und 7,41 % Fe. Beim Fällen einer Eisenchloridlösung mit der Säure erhält man ein ganz ähnliches Salz.

Nach den mitgetheilten Thatsachen ergiebt sich die Vermuthung, dass die Säure die Sulfonsäure eines Körpers von der Formel $C_{15}H_{26}O$ ist. Diese Zusammensetzung entspricht dem Cederncampher. Da die Campherarten mit Schwefelsäure in Sulfonsäuren übergehen, welche nicht leicht spaltbar sind, so spricht das Verhalten des Körpers für die Annahme seiner Zugehörigkeit zu dieser Körperklasse.

Die im Vorstehenden näher beschriebene Säure ist nicht die einzige ihrer Art, welche in den Condensationsprodukten enthalten ist. Die Mutterlauge des rohen Natronsalzes enthält wenigstens noch eine, wahrscheinlich aber mehrere ähnliche Säuren, welche sich durch die grössere Löslichkeit ihrer Salze von der isolirten Säure unterscheiden. Sie sind noch viel schwerer im reinen Zustande zu gewinnen, da den Salzlösungen verharzende braune Oele hartnäckig anhaften. Bis jetzt hatte ich noch keine Gelegenheit, eine dieser Säuren näher zu studiren.

Das durch Waschen mit Natronlauge gereinigte und mit Wasser gewaschene Condensationsöl wurde in der Wärme filtrirt; es stellte dann ein klares, dunkelbraun gefärbtes Produkt vor, welches bei der Destillation schon bald über 100° zu sieden begann; unter allmählichem Ansteigen des Thermo-

meters ging zwischen 200° und 220° ein krystallisirender, weisser Körper über, welcher noch nicht näher untersucht wurde; durch Destillation zu reinigende flüssige Körper von bestimmter Zusammensetzung konnten nicht gewonnen werden. Die wiederholt destillirten Oele haben blassgelbe Farbe und einen haftenden unangenehmen Geruch, die unterhalb 200° siedenden Körper sind dünnflüssig, erzeugen auf Papier etc. nicht verschwindende Fettflecke. Die zwischen 200° und 300° siedenden Körper verhalten sich den Mineralölen ähnlich; sie erstarren nicht in Kältemischung und verharzen nicht an der Luft. Das bei 300° in der Retorte zurückbleibende Kohlenwasserstoffgemisch erstarrt beim Erkalten zu einem braunen Harz.

Die vorstehenden Versuche beweisen, dass die Entstehung der Condensationsprodukte beim Behandeln der Kohlengase mit conc. Schwefelsäure keineswegs so einfach und glatt verläuft, wie man dies nach Berthelot annehmen sollte, und dass noch viel zu thun übrig bleibt, ehe man über die Beschaffenheit und die Menge der Kohlenwasserstoffe Gewissheit erlangen kann, welche zur Bildung solcher Condensationsprodukte aus den Kohlengasen Anlass geben.

Der Benzolkern;

von

W. Vaubel.

IX.

1. Eugenol und Isoeugenol.

Bekanntlich geht Anethol, $C_6H_4\begin{matrix}(1)\,CH_2-CH=CH_2,\\(4)\,OCH_3\end{matrix}$ durch Schmelzen mit Kalihydrat in Anol, d. i. p-Allylphenol, über. Eugenol dagegen wird durch die gleiche Behandlung in Isoeugenol übergeführt,

$$C_6H_3\begin{matrix}(1)CH_2-CH=CH_2\\(3)OCH_3\\(4)OH\end{matrix} = C_6H_3\begin{matrix}(1)CH=CH-CH_3\\(3)OCH_3\\(4)OH\end{matrix},$$

wie A. Einhorn und C. Frey[1]) gefunden haben. Dieselbe Umsetzung findet, wie J. F. Eykmann[2]) nachgewiesen hat, auch durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge statt und geht nach dem D.R.P. Nr. 57808 von Haarmann und Reimer noch besser von statten, wenn man unter Druck arbeitet oder aber Eugenol in einer Lösung von höher als 95° siedenden Alkoholen und besonders in einer Lösung von Amylalkohol mit Alkalihydrat bei Atmosphärendruck zum Sieden erhitzt.

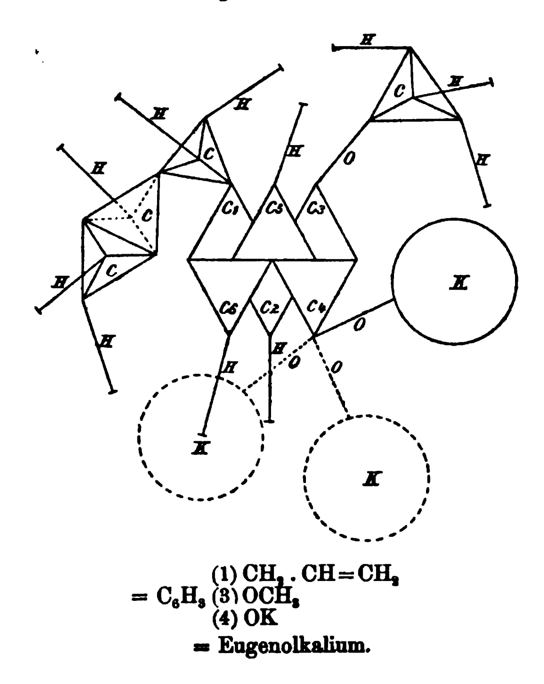
Hierbei ist zunächst von besonderer Bedeutung, dass unter den angegebenen Bedingungen das Methyl der Methoxygruppe in m-Stellung zur Allylgruppe nicht abgespalten wird, während dies in p-Stellung der Fall ist. Auch bei dieser Reaction, wie bei so vielen anderen ähnlicher Art, die schon früher behandelt wurden[3]), tritt der schützende Einfluss der in m-Stellung befindlichen Gruppe zu Tage.

Weiterhin ist der Umstand von Interesse, dass unter den obwaltenden Verhältnissen eine Umlagerung der Allylgruppe stattfindet. Fragen wir uns, wodurch dies hervorgerufen wird,

---

[1]) Ber. 27, 2453. D.R.P. Nr. 76982. [2]) Das. S. 862.
[3]) Vergl. dies. Journ. [2] 53, 244 ff.

so kann die Antwort wohl nur die sein: durch die Einwirkung der Schwingungen der Methoxygruppe, sowie der KO-Gruppe auf das Allyl. Die Configuration des Eugenols würde nach unserer Annahme die folgende sein:



$$= C_6H_3 \begin{cases} (1)\ CH_2 . CH = CH_2 \\ (3)\ OCH_3 \\ (4)\ OK \end{cases}$$

= Eugenolkalium.

Dabei habe ich zunächst einige Voraussetzungen zu vertheidigen, die ich in der Zeichnung gemacht habe. Sicherlich verdanken Verbindungen wie CH_4, C_2H_6, SH_2, PH_3 u. s. w. ihre bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Natur nur den Schwingungen der in den betreffenden Körpern enthaltenen Wasserstoffatome. Solche Schwingungen, wie sie zur Fortbewegung der Moleküle dienen, können wir uns jedoch nicht dadurch erzeugt denken, dass wir dem Wasserstoffatom eine kugelförmige oder ähnliche Gestalt zuerkennen. Vielmehr ist eher anzunehmen, dass demselben eine längliche Gestalt zukommt. Durch diese Hypothese habe ich allerdings mit der bisher üblichen Anschauung, dass die Valenzen durch die Ecken ausgedrückt erscheinen sollen, gebrochen; denn mit der Annahme einer länglichen Form für das Wasserstoffatom würden demselben nach dieser Anschauung

zwei Valenzen zukommen. Ich hoffe jedoch späterhin zeigen zu können, dass für die weitere gedeihliche Entwicklung der Stereochemie ein völliger Bruch mit dieser Annahme nöthig ist.

Ausserdem habe ich dem Kaliumatom eine gewisse Grösse im Verhältniss zum Kohlenstofftetraëder zuerkannt in Folge der dreimal grösseren Masse jenes Atoms gegenüber dem Kohlenstoff. Die in der Zeichnung wiedergegebene Kugelform ist selbstverständlich lediglich Phantasie; ich habe hiermit jedoch den ungünstigsten Fall vorausgesetzt, denn bei jeder anderen Form wäre die Wirkung des Kaliatoms (bezw. auch Natriumatoms) eine viel grössere.

Dem Sauerstoffatome habe ich wie bisher immer[1]) eine Längenausdehnung gleich der einer Tetraëderkante zuerkannt, obgleich ihm nach Analogie des Stickstoffatoms in Folge der Configuration von Pyrrol, C_4H_4NH, bezw. Furfuran, C_4H_4O, auch eine Ausdehnung von 1,732 der Tetraëderkante zukommt, wie ich sie für das Stickstoffatom[2]) voraussetze. Dadurch würde aber der Hebelarm, mit dem das Sauerstoffatom wirkt, um ein Beträchtliches vergrössert werden. Ich habe vorerst die wohl zunächst mehr Anerkennung findende Annahme, dass die Längenausdehnung des Sauerstoffatoms gleich einer Tetraëderkante ist, in der Zeichnung wiedergegeben.

Durch die gegenseitigen Schwingungen entstehen nun, wie die Zeichnung erkennen lässt, sehr leicht Collisionen, und wird dadurch die Allylgruppe veranlasst, eine andere Lagerung anzunehmen, die für die Schwingungen eine günstigere ist, bei der also Collisionen nicht so leicht vorkommen. Eine solche Lagerung wird durch die folgende Zeichnung wiedergegeben; sie stellt die Configuration des Isoeugenols vor. (Siehe S. 269.)

Die Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol ist also eine leicht verständliche unter Zugrundelegung der von mir über die Configuration des Benzolkerns gemachten Annahme.

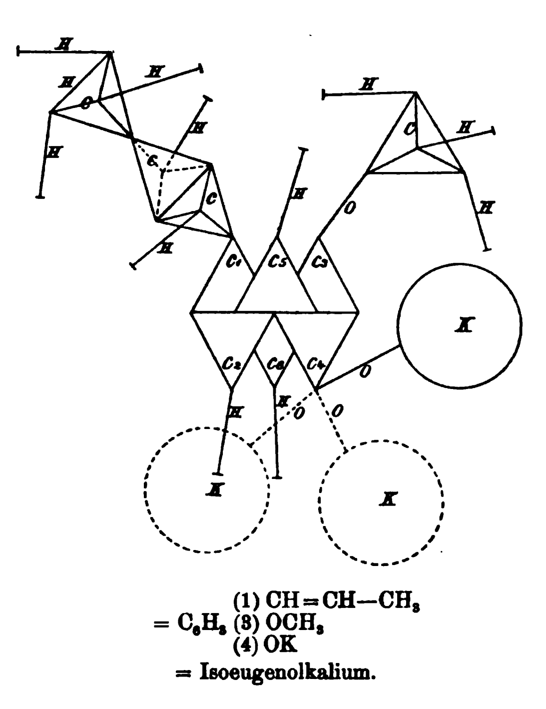
Auch die unter ähnlichen Umständen stattfindende Umwandlung von Safrol, $C_6H_3 \begin{matrix} (1)\,CH_2-CH=CH_2 \\ (3)\,O \\ (4)\,O \end{matrix} \!\!> CH_2$, in Isosafrol,

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 48, 318.

[2]) Vaubel, das Stickstoffatom, Barth, Leipzig 1891.



$$C_6H_3 \begin{matrix} (1)\,CH=CH-CH_3 \\ (3)\,O \\ (4)\,O \end{matrix} \!\!>\! CH_2$$, lässt sich hierdurch erklären. Wir brauchen nur anzunehmen, dass sich bei der intermediären Anlagerung von KOH folgender Körper $C_6H_3 \begin{matrix} (1)\,C_3H_5 \\ (3)\,OCH_2OH \\ (4)\,OK \end{matrix}$ bilde. Die Umstände sind dann dieselben wie bei Eugenol und Isoeugenol; nur haben wir statt OCH_3 die Gruppe OCH_2OH in m-Stellung zur Allylgruppe.



$$= C_6H_3 \begin{matrix} (1)\,CH=CH-CH_3 \\ (3)\,OCH_3 \\ (4)\,OK \end{matrix}$$
= Isoeugenolkalium.

Aehnliche Verhältnisse liegen vor bei den von O. Widman[1]) gemachten Beobachtungen der Umlagerung von Propyl in Isopropyl und umgekehrt, wie sie sich bei verschiedenen Derivaten der aromatischen Reihe zeigt. Ich hoffe, auf dieselben später zurückkommen zu können.

[1]) Ber. 1886, 251.

2. Diketochloride und verwandte Körper.

Im Vereine mit seinen Schülern hat Zincke durch seine interessanten Untersuchungen über die Einwirkung von Chlor auf Phenole und ähnliche Körper uns mit einer grossen Reihe von neuen Derivaten bekannt gemacht. Wie dieser Forscher in einer neueren zusammenfassenden Abhandlung[1]) zeigt, sind die Constitutionen selbst der einfacheren Körper, die durch Chlorirung aus den Phenolen erhalten werden, noch nicht hinreichend festgestellt. Besonders herrscht über die Stellung der doppelten Bindung im Diketochlorid, $C_6Cl_6O_2$, sowie dessen Derivaten noch Unsicherheit.

Für vorgenannte Verbindung sind zwei Formeln möglich:

I. und II.

Für jede derselben sprechen gewichtige Gründe. Die erstere Formel erklärt die Ueberführbarkeit des Tetrachlorbrenzkatechins in das Diketohexachlorid:

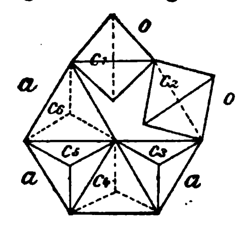
Später zeigte es sich aber, dass auch das Tetrachlor-o-benzochinon durch Aufnahme von Chlor in das Diketochlorid übergeht, und da nun für das o-Benzochinonderivat nur die Formel:

geeignet erscheint, so würde sich daraus für das Diketohexachlorid die Formel II ableiten.

[1]) Ann. Chem. **296**, 135 u. f.

Lege ich auch hier meine Benzolconfiguration zu Grunde, so ist die ganze Sachlage überaus einfach, wie beistehende Zeichnung zeigt.

Bei den Kohlenstoffatomen C_3, C_4, C_5 und C_6 können wir abwechselnd doppelte und einfache Bindung oder Diagonalbindungen annehmen. Sowohl aus dem o-Benzochinontetrachlorid als auch aus dem Tetrachlorbrenzkatechin lässt sich das Diketohexachlorid durch Lösung der Bindung zwischen C_3 und C_6 erhalten, also Formel I, wodurch sämmtliche Schwierigkeiten gehoben sind. Auch für einen von der abwechselnd doppelten und einfachen Bindung vollständig überzeugten Anhänger der Kekulé'schen Hypothese lässt sich die Sache plausibel machen. Man denkt sich die Doppelbindungen zwischen C_3 und C_4, bezw. C_5 und C_6 aufgehoben. Alsdann vereinigen sich C_5 und C_4, die vorher einfach gebunden waren, mit der zweiten Bindung. Dies kann alles geschehen, ohne dass eine weitere Lagenveränderung stattfindet. Allerdings ist die erstere Annahme von der Lösung der Bindung C_3, C_6 die einfachere.



$= C_6Cl_4O_2$
= Tetrachlorbenzochinon.

Auf die von Zincke weiterhin dargestellten Chlorderivate gehe ich zunächst nicht ein, da eine specielle Betrachtung der Pentenderivate späterhin erfolgen soll.

Wie Vorstehendes zeigt, hat sich auch in diesem Falle die von mir vertheidigte Configuration des Benzolkerns gut bewährt.

Notiz über Abkömmlinge der Paratoluolsulfinsäure;

von

E. von Meyer.

Die Produkte der Wechselwirkung von Benzolsulfinsäure und Diazosalzen: $RN_2SO_2C_6H_5$ sind zuerst von Königs und in neuester Zeit von A. Hantzsch zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht worden. Auf meine Veranlassung war Hr. Jenichen einige Zeit zuvor mit dem Studium analoger Verbindungen beschäftigt; in dankenswerther Weise hat Hr. Hantzsch auf die Bearbeitung der mit Paratoluolsulfinsäure zu gewinnenden Körper verzichtet.

Hier sei nur kurz bemerkt, dass die Verbindung:

$$C_6H_5SO_2C_6H_4CH_3$$

schön gelbe Krystalle von 94,5° Schmelzpunkt bildet, die sich in der Wärme leicht zersetzen. Eine bemerkenswerthe Veränderung erfährt dieselbe durch Einwirkung von Anilin in alkoholischer Lösung: nach einigem Stehen beginnt die Ausscheidung weisser Nadeln (198° Schmelzpunkt) von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}S_2O_4N_2$. Derselbe Körper bildet sich durch die Wirkung von Methyl- und Dimethylanilin, sowie Chinolin. Wahrscheinlich liegt ein Di-p-Tolylsulfon-Phenylhydrazin:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7SO_2 \end{matrix}\right\} N . NHSO_2 . C_7H_7$$

vor. Auch die Verbindungen aus p-Toluolsulfinsäure und anderen Diazoverbindungen sind dargestellt und sollen noch ausführlich beschrieben werden.

Ferner sind die aus der p-Toluolsulfinsäure dargestellten Hydroxylamin-Derivate nebst anderen Verbindungen Gegenstand von Versuchen, mit denen Hr. Nacke beschäftigt ist.

Dresden, 9. Oktober 1897.

Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine;

von

A. Edinger.

Wie ich in früheren Abhandlungen[1]) gezeigt habe, entsteht bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Chinolin neben chlorirten Produkten eine eigenartige schwefelhaltige Verbindung, deren einfachste empirische Formel C_9H_5NS wäre. Schon damals aber lagen Beobachtungen vor, welche für die Annahme der verdoppelten Formel $C_{18}H_{10}N_2S_2$ sprachen, und meine neuen Untersuchungen des „Thiochinanthrens" haben diese Vermuthung bestätigt.

Zunächst ergab eine Molekulargewichtsbestimmung nach Baumann-Fromm[2]) (Lösungsmittel Naphtalin) folgende Werthe.

Angewandte Substanz: 0,1075 Grm.
Schmelzpunkt des Naphtalins: 79,44°.
Depression nach Zusatz der Substanz: 0,24°; mithin gefundenes Molekulargewicht: 314, berechnet: 318.

Ferner gelang es nicht, durch Destillation der schwefelhaltigen Base mit Kupferpulver den Schwefel zu eliminiren. Demnach ist es sehr wahrscheinlich, dass hier der Schwefel in einem anthracenartigen Ringe steht, mithin dem Körper folgende Constitution zukommt:

$$NC_9H_5\langle {}^{S}_{S} \rangle C_9H_5N.$$

Beim Sublimiren der Base im Vacuum konnte keine Bildung von Schwefelwasserstoff beobachtet werden, eine geringe bei gewöhnlichem Druck. Eine quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffs ergab, dass an eine Bildung der Base $C_9H_5NSNC_9H_5$ nicht zu denken ist.

0,51 Grm. Base gaben, im Kohlensäurestrom sublimirt, 0,0297 Grm. $PbSO_4$ = 0,0033 Grm. H_2S = 0,69%. Die Abspaltung eines Moleküls H_2S aus 1 Mol. Base erfordert aber 10,69%.

---

1) Dies. Journ. [2] 54, 340; Ber. 29, 2456.
2) Ber. 24, 1431.

Die geringe Menge des beobachteten Schwefelwasserstoffs kann also lediglich als eine Folge totaler Zersetzung, welcher ein kleiner Antheil des angewendeten Materials verfällt, aufgefasst werden.

Das Thiochinanthren ist ferner auf seine physiologischen Eigenschaften von Hrn. Dr. Treupel untersucht worden und es hat sich dabei herausgestellt, dass die Einführung des Schwefels in das Molekül des Chinolins diesem seine giftigen Eigenschaften vollständig benimmt; wir haben hier eine ähnliche Erscheinung vor uns, wie sie beim Cyankalium und Rhodankalium vorliegt.

An anderem Orte wird hierüber Weiteres berichtet werden.

Diese interessanten Thatsachen veranlassten mich nun, die Chlorschwefelreaction auf das Gebiet der Substitutionsprodukte des Chinolins und auf das Isochinolin, sowie Pyridin auszudehnen.

Das Gesammtresultat der ausgeführten Versuche lässt sich nun dahin zusammen fassen, dass dem Thiochinanthren analoge Schwefelbasen nur bei solchen Verbindungen sich bilden, bei denen das Stickstoffatom so functionirt, wie beim Chinolin; in allen andern Fällen, also auch bei den Oxychinolinen, ist eine geschwefelte Base nicht erhalten worden und kann man somit vermittelst einer einfachen Reaction entscheiden, ob man es mit einem Körper zu thun hat, dessen Halogenalkyl-Additionsprodukte mit Kali und feuchtem Silberoxyd die Reactionen der Chinolinreihe geben oder ob ein solcher vorliegt, der im Sinne der Isochinolin-Pyridinreihe und eventuell der Oxychinoline reagirt.

Der Versuch ist im Allgemeinen so auszuführen, dass man die zu untersuchende Substanz mit der dreifachen Menge Chlorschwefel kurze Zeit im Reagenzglas zum Sieden erwärmt und nach dem Erkalten die meist harzige Masse mit verdünnter Salzsäure (1:1) auszieht. Der salzsaure Auszug wird zu Ausfällung etwaiger Farbstoffe mit wenig kaltem Wasser versetzt, filtrirt und schwach alkalisch gemacht. Die alsdann ausfallenden Verbindungen werden der Schwefelprobe vermittelst Natrium und Nitroprussid-Natrium unterzogen.

Tritt die violette Schwefelreaction ein, so hat in allen

bisher untersuchten Fällen ein Körper vorgelegen, dessen Stickstoffatom so functionirte, wie beim gewöhnlichen Chinolin.

Gehen wir nun von der Voraussetzung aus, dass im Pyridinring volle centrale Bindungen vorhanden sind, und ebenso im stickstoffhaltigen Ringe des Isochinolins, berücksichtigt man ferner, wie aus der Bildung der Nicotinsäure bei der Oxydation des Thiochinanthrens hervorgeht, dass der Eintritt der Schwefelatome bisher nur in den stickstofffreien Ringen beobachtet werden konnte, so ergiebt sich folgendes Resultat.

Die Substitution vom Wasserstoff durch Schwefel in genannter Form findet nur dann statt, wenn wir eine stickstoffhaltige Base vor uns haben, welche wenigstens einen Benzolkern mit vollen centralen Bindungen aufzuweisen hat, dagegen nie, wenn in diesem sog. Benzolkern nur eine partielle centrale Bindung vorhanden oder wenn in demselben ein Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist.[1])

Die im Folgenden beschriebenen Versuche werden die gemachten Behauptungen bestätigen.

Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf o-Toluchinolin.

Zunächst wurde reines o-Toluchinolin, das von den Höchster Farbwerken bezogen war, analog den Versuchen beim Chinolin im offenen Kolben und im Oelbade

a) der Einwirkung von S_2Cl_2,
b) derjenigen von SCl_2

unterworfen.

Von vornherein kam bei diesen Versuchen mit o-Toluchinolin die Möglichkeit in Betracht, dass bei der hohen Temperatur (150°), bei der fast sämmtliche Reactionen ausgeführt wurden, die Methylgruppe in Mitleidenschaft gezogen werden könnte. Und wirklich zeigte sich das interessante Ergebniss, dass bei beiden Versuchsreihen, mit S_2Cl_2 sowohl, wie mit SCl_2, die Methylgruppe des o-Toluchinolins eliminirt und durch Schwefel, resp. Chlor substituirt wurde.

[1]) Der Eintritt der Hydroxylgruppe in den Benzolkern scheint für die Chlorschwefelreaction denselben Einfluss zu haben, wie ein Umschlagen der vollen centralen Bindungen aus dem Benzolkern in den Pyridinkern.

Es entstanden durchweg keine Toluchinolinderivate, sondern:

a) bei der Anwendung von S_2Cl_2 ein, wahrscheinlich der Schwefelbase des Chinolins[1]) isomerer Körper von der Formel $(C_9H_5NS)_2$,

b) durch SCl_2 Chlorirungsprodukte des Chinolins.

Durch S_2Cl_2, wie SCl_2 wird demnach bei einer Temperatur von ca. 150°, bei längerer Einwirkung o-Toluchinolin unter Abspaltung seiner Methylgruppe in Chinolinderivate übergeführt und scheinen daher diese Reagentien auch ein Mittel zur Abspaltung von Methylgruppen zu bieten.

I. Versuchsreihe.

o-Toluchinolin und S_2Cl_2.

Gemäss der Erfahrungen beim Chinolin wurde am zweckmässigsten in folgender Weise verfahren:

1 Theil o-Toluchinolin wurde allmählich, unter vorsichtiger Kühlung, mit 3 Thln. S_2Cl_2 versetzt. Beim Vermischen des o-Toluchinolins mit S_2Cl_2 tritt in der Kälte keine sehr heftige Reaction auf, doch muss trotzdem stets vorsichtig gekühlt werden, weil sonst immer Verharzung eintritt; denn die Methylgruppe begünstigt die Bildung verunreinigender Farbstoffe im Verlaufe der Reaction ungemein.

Das Gemisch von Toluchinolin und S_2Cl_2 wurde im offnen Kolben mit Luftkühler im Oelbade mehrere Stunden auf 160° bis 170° erhitzt, wobei lebhafte Reaction eintrat.

Das hierbei erhaltene Produkt, eine schwarzbraune, zähflüssige Masse, wird darauf mit verdünnter Salzsäure (1:1) einige Mal ausgekocht, bis die Auszüge nicht mehr deutlich gefärbt sind.

Die erhaltene salzsaure Lösung wird durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und das Filtrat bei starker Eiskühlung allmählich, unter tropfenweisem Zusetzen von Ammoniak, alkalisch gemacht.

Es scheidet sich dabei ein flockiger, gelber Niederschlag ab, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig, unter Zusatz von Thierkohle, in glänzenden, weissen Blättchen rein erhalten wurde.

---

[1]) Dies. Journ [2] **54**, 342.

Auch aus der Mutterlauge liessen sich durch Versetzen mit Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren mit Eisessig reine Krystalle gewinnen. Der Körper schmilzt über 360° (Schwefelbase des Chinolins bei 306°), ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser in kochendem Eisessig, Xylol und Naphtalin, unlöslich, seine basischen Eigenschaften sind noch wesentlich geringer, als jene des Thiochinanthrens. Die Analyse der bei 140° getrockneten Schwefelbase aus dem Toluchinolin ergab folgende Resultate.

	Berechnet für		Gefunden:
	$CH_3C_9H_4NS$:	C_9H_5NS:	
C	69,4	67,9	a) 68,05, b) 67,89 %
H	4,0	3,14	a) 4,35, b) 4,50, c) 4,65, d) 4,31 %
N	8,09	8,9	a) 8,52, b) 9,1 %
S	18,5	20,0	a) 20,0, b) 19,7, c) 19,6 %.

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die Methylgruppe eliminirt worden ist. Auffallend war nur der stets zu hohe Wasserstoffgehalt und es ist nicht unmöglich, dass die Base eventuell schon beim Erhitzen mit Chlorschwefel einer Hydrirung unterlegen hat, andererseits ist bei der Hartnäckigkeit, mit welcher der Körper sein Krystallwasser, resp. Krystalleisessig behält, nicht ausgeschlossen, dass dieser Umstand Schuld an dem zu hohen Wasserstoffgehalt trägt, denn beim Erhitzen bis auf 140° verlor die Verbindung a) 14,6 %, b) 13,4 % an Gewicht.

Aufklärung hierüber dürfte die noch nicht abgeschlossene Untersuchung der Einwirkung von Acetylchlorid auf die beschriebene S-Verbindung liefern. Vorläufig steht schon fest, dass sich letztere gegen genanntes Reagens anders verhält, als das Thiochinanthren.

Die Ausbeute an reiner Schwefelbase beträgt etwa 15 %. Diese schlechte Ausbeute legte anfangs den Gedanken nahe, dass vielleicht das o-Toluchinolin noch Chinolin enthalte und diesem Umstande dieser Körper seine Existenz verdanke. Doch musste diese Annahme aufgegeben werden, da erstens das Toluchinolin bei einer Prüfung sich als ganz rein erwies und zweitens, weil das Chinolin, in derselben Weise behandelt, unter den verschiedensten Versuchsbedingungen immer nur die Schwefelbase vom Schmelzp. 306° lieferte.

Jedenfalls entsteht die hier beschriebene höher schmelzende Verbindung aus dem Toluchinolin durch Abspaltung der Methylgruppe und Verkettung zweier Chinolinmoleküle durch 2 Schwefelatome, wie auch die Molekulargewichtsbestimmung ergab.

Mol.-Gew.	
Berechnet:	Gefunden:
320	340.

Bei dem Aufsuchen der Versuchsbedingungen zur Darstellung dieser Base wurden die einerseits in der Kälte, und bei Wasserbadtemperatur, andererseits die bei höherer Temperatur, 180°—200°, entstehenden Reactionsprodukte näher untersucht. In der Kälte, wie bei Wasserbadtemperatur tritt fast keine Reaction zwischen Chlorschwefel (S_2Cl_2) und o-Toluchinolin auf, während höhere Temperatur als 180°—200° auf die Bildung der Schwefelbase kaum einen Einfluss ausübt. Die basischen Eigenschaften der Schwefelbase sind, wie gesagt, äusserst gering, ihre Salze mit Mineralsäuren, sogar mit Chromsäure, erleiden beim Waschen mit verdünnter Schwefelsäure schon Zersetzung. Merkwürdiger Weise bildet der Körper auch kein Halogenalkylat, wie folgender Versuch zeigte: $^1/_2$ Grm. Base wurde mit etwas überschüssigem Jodmethyl mehrere Stunden lang im Rohr auf 150° erhitzt, aber selbst bei höherer Temperatur und bei längerer Einwirkung des Jodmethyls bei 180° entstand kein Additionsprodukt.

Oxydationsversuche: In schwefelsaurer Lösung wurde die Base mit Kaliumpermanganat behandelt, doch liess sich kein Oxydationsprodukt, etwa eine Sulfosäure, isoliren.

Die Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 ergab bei geringen Mengenverhältnissen (5 Ccm. auf 0,4 Grm. Substanz) einen Körper, der bei 230° schmolz und laut Analyse und Verhalten sich als Nicotinsäure erwies. Mithin liegt der Angriffspunkt bei der Reaction auch hier im sogenannten Benzolkern.

Stickstoffbestimmung:

	Berechnet für $C_5H_4N.COOH$:	Gefunden:
N	11,4	11,6 %.

Reductionsversuch: 1 Grm. Base wurde in Eisessig gelöst und mit überschüssigem Zinkstaub, der allmählich hinzugegeben, 3 Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem

Abfiltriren konnte weder im Filtrat, noch im Rückstand Mercaptan nachgewiesen werden, dagegen liess sich die unveränderte Base fast quantitativ wieder gewinnen.

Diese Beständigkeit gegen Reductionsmittel spricht ebenfalls für die oben aufgestellte Formel, ebenso folgende Sublimationsversuche unter vermindertem Druck. Die Substanz wurde im Kohlensäurestrom, bei vermindertem Druck in einer Retorte erhitzt; dabei sublimirte die Base unzersetzt. Eine Bildung von Schwefelwasserstoff trat nur in sehr geringer Menge auf.

0,3577 Grm. Substanz gaben 0,0055 Grm. $PbSO_4$ = 0,00061 Grm. H_2S = 0,17 %.

1 Mol. H_2S aus 1 Mol. Base würde erfordern 10,69 %.

Die Sublimation durch eine Schicht von Kupferspähnen lieferte auch nur unzersetzte Base.

In einem kleinen Destillirkölbchen, im Oelbade erhitzt, sublimirte die Base bei 16 Mm. Druck, bei einer Temperatur des Oelbades von 210° bei 150°.

Entsprechend den Versuchen beim Chinolin, wurde nun dazu geschritten, die Einwirkung auch von SCl_2 auf o-Toluchinolin zu studiren, um vor Allem in Erfahrung zu bringen, ob hier analog wie dort vielleicht die β-ständige Chlorverbindung entstände.

Es ist jedoch bei einer grossen Anzahl von Versuchen mir nur einmal gelungen, eine sehr geringe Menge eines Monochlorproduktes zu isoliren, das zwischen 30° und 40° schmolz und ein Analogon des von Claus und Volger dargestellten, in der Seitenkette bromirten Monobromtoluchinolins zu sein scheint.[1]) Bei den hauptsächlichsten Reactionsprodukten, nämlich bei einem Di- und Tetrachlorprodukt wurde die Methylgruppe durch Chlor ersetzt.

II. Versuchsreihe.

Die Einwirkung von SCl_2 auf o-Toluchinolin ist eine äusserst heftige. Es wurden daher unter starker Eiskühlung in 10 Grm. o-Toluchinolin im Kolben tropfenweise ca. 30 Grm. SCl_2 hinzugegeben.

---

[1]) Beiträge zur Kenntniss des Orthomethylchinolins. Freib. i. B. 1896.

Nachdem jede freiwillige Erwärmung aufgehört, wurde der Kolbeninhalt allmählich auf 140°—150° erhitzt und ca. 4 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten.

Nach dem Erkalten wurde das zähe braune Rohprodukt wiederholt mit verdünnter Salzsäure (1:1) ausgekocht, von dem dabei ungelöst bleibenden Rückstand abfiltrirt und die salzsaure Lösung der Destillation, wie sich als nothwendig herausstellte, mit überhitztem Wasserdampf unterworfen.

Dabei geht in saurer Lösung ein fester, weisser Körper über, der sich, laut untenstehender Analyse, als ein Dichlorchinolin erwies und zwar identisch mit dem von La Coste[1]) dargestellten B-1,3-Dichlorchinolin.

Nachdem die salzsaure Lösung mit Soda neutralisirt, wurde weiter destillirt, wobei ein gelbes Oel überging, das sich bei näherer Untersuchung als unverändertes Toluchinolin erwies.

In der alkalisch gemachten Lösung hinterblieb ein gelbbrauner Rückstand, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig als reine Schwefelbase bestimmt wurde.

Schliesslich liess sich aus den in Salzsäure unlöslichen Rückständen durch mehrmaliges Ausziehen mit Eisessig noch in grösseren Mengen ein Tetrachlorchinolin gewinnen. Die Einwirkung von SCl_2 auf o-Toluchinolin verläuft also im Oelbade bei einer Temperatur von 140°—150° unter Bildung von folgenden 3 Derivaten:

I. des Benzol-1-3-Dichlorchinolins,
II. eines Tetrachlorchinolins,
III. der auch bei Einwirkung von S_2Cl_2 erhaltenen Schwefelverbindung.

Eine nennenwerthe Reaction in der Kälte und bei Wasserbadtemperatur tritt nicht ein, vielmehr resultirte stets unverändertes Toluchinolin.

Dichlorchinolin.

Das Dichlorchinolin, das auf diese Weise erhalten wurde, krystallisirt in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 103°—104°, lässt sich aus Aether umkrystallisiren, ebenso aus Alkohol,

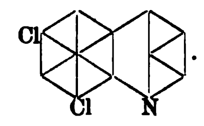
[1]) Ber. 15, 561.

ist löslich in den organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, mit Wasserdämpfen flüchtig. Es schmilzt ohne Zersetzung, wie durch einen Versuch direct bewiesen. Die Analyse ergab folgenden Chlorgehalt:

	Berechnet für $C_9Cl_5.NCl_2$:	Gefunden:
Cl	35,86	35,80 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin ergab bei 0,323 Grm. Substanz eine Depression des Erstarrungspunktes des Naphtalins von 79,45 zu 78,40, wonach das Molekulargewicht zu 215 berechnet wird. Die Theorie erfordert 198.

Dieses Dichlorchinolin erwies sich identisch mit dem von La Coste aus m-Dichloranilin, Glycerin und Nitrobenzol erhaltenen Benzol-1-3-Dichlorchinolin [1]; es kommt ihm daher folgende Constitution zu:



Es ist also auch hier die Methylgruppe des o-Toluchinolins durch ein Cl-Atom substituirt.

Das Dichlorchinolin ist eine in Salzsäure leicht lösliche, schwache Base, welche ein Platindoppelsalz liefert. (Zersetzungspunkt 245°—250°.)

Durch Kochen mit alkoholischem Kali lässt sich kein Chloratom herauswerfen.

Die Ausbeute an diesem Dichlorchinolin beträgt 20%.

Das Tetrachlorchinolin vom Schmelzp. 121° ist in den meisten Säuren schwer löslich, hat keine basischen Eigenschaften mehr, bildet keine Salze, ist löslich in Eisessig, Xylol und den andern organischen Lösungsmitteln.

	Berechnet:	Gefunden:
Chlor	53,2	52,9 %.

Somit hat die Behandlung des Orthotoluchinolins mit Chlorschwefel einerseits die geschwefelte Base mit anthracenartigen Bindungen geliefert, anderseits hat es sich herausgestellt, dass

[1]) Ber. 15, 561.

bei sämmtlichen Reactionen — bei Chlor- und Schwefelverbindungen — die Methylgruppe eliminirt wurde.

Die Entstehung der Schwefelverbindung als solcher aber beweist, dass hier der Benzolkern mit seiner vollen centralen Bindung erhalten geblieben ist.

Bei Ortho- und Paraoxychinolin, ebenso beim Isochinolin und Pyridin ist es mir nicht gelungen, trotz vielfacher Versuche, irgendwelche namhafte Mengen anthracenartiger Schwefelverbindungen unter denselben Bedingungen, wie sie beim Chinolin und Toluchinolin zur Anwendung kamen, zu finden.

Hier sei nur in Kürze der hauptsächlichsten Halogenverbindungen erwähnt, welche sich beim Behandeln genannter Basen mit S_2Cl_2 und noch besser mit SCl_2 bilden.

Bei Isochinolin entstand als Hauptprodukt ein Trichlorisochinolin vom Schmelzp. 124°.

Chlorbestimmung:

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	45,8	45,3 %.

Beim Orthooxychinolin war das Hauptprodukt der Chlorschwefelreaction ein Dichlorprodukt vom Schmelzp. 179°, welches mit dem von Hedebrand[1]) dargestellten identisch zu sein scheint.

Chlorbestimmung:

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	33,1	33,2 %.

Beim Paraoxychinolin entstand dagegen ein Monochlorprodukt vom Schmelzp. 187°, welcher in prachtvollen Nadeln sublimirt.

	Berechnet:	Gefunden:	
Cl	19,77	a) 19,68	b) 20,1 %.

Beim Pyridin konnte überhaupt keine feste, analysenreine Verbindung gewonnen werden.

Freiburg i. B., im September 1897. Laboratorium der medicinischen Fakultät.

---

[1]) Ber. 21, 2980.

Ueber Condensationen der Isatinsäure zu Cinchoninsäurederivaten;

von

W. Pfitzinger.

Wie bekannt, gelang es Friedländer[1]) durch eine ausserordentlich einfache Synthese nach dem folgenden Schema Chinolin, sowie eine Reihe seiner Derivate herzustellen:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2R\\|\\COR_I\end{matrix} = 2H_2O + C_6H_4\begin{cases}CH = CR\\|\quad\quad\ |\\N = CR_I\end{cases}.$$

Zu den mannigfachen Verallgemeinerungen, welche diese Reaction erfuhr, gehört auch die dem Folgenden zu Grunde liegende Untersuchung. Ersetzt man nämlich in der obigen Gleichung den o-Amidobenzaldehyd durch die leicht zugängliche Isatinsäure, so gewinnt man Abkömmlinge der Cinchoninsäure:

$$C_6H_4\begin{cases}\begin{matrix}COOH\\|\\CO\end{matrix}\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2R\\|\\COR_I\end{matrix} = 2H_2O + C_6H_4\begin{cases}\begin{matrix}COOH\\|\\C = CR\end{matrix}\\N = CR_I\end{cases}.$$

Dabei können, wie oben, R und R_I gleich oder verschieden sein und Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Carboxyl oder dergl. bedeuten. — Bemerkenswerth ist allerdings, dass die Reaction hier bei Weitem nicht mit der Leichtigkeit erfolgt, wie nach Friedländer beim o-Amidobenzaldehyd; ja es gelang mir trotz zahlreicher Versuche überhaupt nicht, den Acetaldehyd mit der Isatinsäure zu Cinchoninsäure zu condensiren. Dagegen reagirten Aceton, Aethylmethylketon, Acetophenon, Desoxybenzoïn, Brenztraubensäure und Acetessigester, nachdem die für jeden einzelnen Fall zweckmässigsten Bedingungen erkannt waren, sehr glatt.

I. α-Methylcinchoninsäure.

Diese Säure, welche auf anderem Wege bereits von C. Böttinger[2]) hergestellt und deren Constitution von

---

[1]) Ber. 15, 2574; 16, 1833; 17, 456; 25, 1752.

[2]) Das. 14, 90, 133; 16, 1924, 2357; Ann. Chem. 191, 321.

C. Beyer[1]) und Küsel[2]) aufgeklärt wurde, bildet sich leicht nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_4\langle{}^{CO-COOH}_{NH_2} + {}^{CH_3}_{|}{}_{COCH_3} = 2H_2O + C_6H_4\langle{}^{C(COOH)=CH}_{N=CCH_3}.$$

Eine Lösung von 15 Grm. Isatin, 30 Grm. reinem Aceton, 225 Ccm. Wasser und 105 Ccm. einer Natronlauge von 30% wurde 8 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Der grosse Ueberschuss an Aceton erwies sich bei dessen grosser Flüchtigkeit als zweckmässig, zumal zum Schlusse in dem Reactionsgemisch enthaltene unveränderte Isatinsäure die Reinigung der entstandenen Methylcinchoninsäure sehr erschwerte und zu grossen Verlusten Veranlassung gab. Nach Beendigung der Reaction wurden überschüssiges Aceton, sowie flüchtige, aus demselben entstandene Produkte durch kurzes Kochen über freiem Feuer verjagt, die Lösung dann auf etwa 400 Ccm. verdünnt, und das überschüssige Alkali nahezu neutralisirt. Hierdurch fielen geringe Mengen von Verunreinigungen in Form brauner Flocken aus, welche durch Filtration entfernt wurden. Das dabei ablaufende Filtrat wurde zum Sieden erhitzt und mit so viel verdünnter Salzsäure versetzt, dass das Natrium quantitativ an Chlor gebunden war. Säureüberschuss musste in Folge der stark basischen Eigenschaften der Methylcinchoninsäure vermieden werden. Beim Abkühlen der Lösung begann alsbald die Abscheidung eines reichlichen, aus feinen, schwach graugelb gefärbten Nadeln bestehenden Niederschlages. Derselbe wurde nach 24 Stunden scharf abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Die in der Mutterlauge enthaltene kleine Säuremenge konnte durch Abdampfen der Lauge und Extraction des fein pulverisirten Rückstandes mit der zur Lösung des Kochsalzes gerade ausreichenden Menge kalten Wassers gewonnen werden. Sie hinterblieb dabei als bräunliche Masse, die zunächst für sich aus wenig Wasser umkrystallisirt und so gereinigt mit der Hauptmenge der Rohsäure vereinigt wurde. Um aus dieser

---

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 410.

[2]) Ber. **19**, 2249.

schliesslich die reine Säure zu gewinnen, genügte ein einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Blutkohle. Die Ausbeute betrug beim rationellen Aufarbeiten der Mutterlaugen und des Kohlerückstandes ohne Mühe 15 Grm., also ca. 80% der Theorie.

Die reine α-Methylcinchoninsäure hat im Allgemeinen die Eigenschaften, welche bereits Böttinger von ihr angiebt. Sie schmilzt bei 240°—241° und lässt sich zum Theil unzersetzt sublimiren. Der Schmelzpunkt des schwach röthlich gefärbten Sublimats wurde bei 241°—242° gefunden. Die auf dem Wasserbade getrocknete Säure löst sich leicht in heissem Wasser, heissem absolutem Alkohol und besonders reichlich in heissem Eisessig. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, wenig löslich in Aether und Benzol und fast unlöslich in Petroleumäther. Bemerkenswerth ist, dass sie in Wasser leicht übersättigte Lösungen bildet und aus diesen nur schwer in äusserlich einheitlicher Krystallform zu erhalten ist. Sie fällt oberhalb 40° langsam in Form glänzender Nadeln oder Blättchen aus, unterhalb jener Temperatur dagegen sehr schnell in kleinen matten Aggregaten. Die Krystallisation selbst ist erst nach ca. 24 Stunden beendet. 150 Ccm. Wasser von Zimmertemperatur enthalten dann noch etwa 1 Grm., welches der Lösung eine noch immer deutlich saure Reaction gegen Lackmuspapier ertheilt. Die α-Methylcinchoninsäure wird aus Wasser mit Krystallwassergehalt erhalten. Es war indess nicht möglich, für diesen analytisch genaue Zahlen festzustellen, da die wasserhaltige Säure sehr leicht verwittert. Die bei 100°—110° getrocknete Substanz ist wasserfrei.

Analyse:

0,1837 Grm. lieferten 0,4758 Grm. CO_2 u. 0,0864 Grm. H_2O.

0,2219 Grm. gaben nach Dumas bei 10° u. 749 Mm. 14,4 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2$:	Gefunden:
C	70,56	70,64 %
H	4,82	5,24 „
N	7,51	7,66 „.

Salze.

Die α-Methylcinchoninsäure bildet sowohl mit Säuren, als mit Basen salzartige Verbindungen, von denen die ersteren

durch grössere Krystallisationsfähigkeit, die letzteren durch grössere Beständigkeit ausgezeichnet sind. Das salzsaure Salz wird beim langsamen Verdunsten einer Lösung von α-Methylcinchoninsäure in überschüssiger Salzsäure in feinen, weissen, glänzenden, durch Wasser leicht dissociirbaren Nädelchen erhalten.

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_9NO_2 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, scheidet sich aus einer concentrirten, stark sauren Lösung des salzsauren Salzes nach Zusatz von Platinchlorid allmählich in breiten, gelben Nadeln aus, welche bei 220° unter starkem Aufschäumen schmelzen und lufttrocken 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse:

0,6295 Grm. verloren bei 100°—110° 0,0284 Grm. H_2O.
0,6011 Grm. wasserfreies Salz hinterliessen beim Glühen 0,1503 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{11}H_9NO_2 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,39	4,51 %.

	Berechnet für $(C_{11}H_9NO_2 . HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	24,86	25,00 %.

Bromwasserstoffsaure Salze,
$C_{11}H_9NO_2 . HBr + 2H_2O$ und $C_{11}H_9NO_2 . HBr + H_2O$.

Verdunstete eine verdünnte, wässrige, nur wenig Bromwasserstoff im Ueberschuss enthaltende Lösung der α-Methylcinchoninsäure langsam an der Luft, so schieden sich nach und nach lange, glasglänzende, fast farblose, durchsichtige, zum Theil mit einander verwachsene Säulen aus. Dieselben konnten durch Abwaschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge befreit werden. Sie stellten ein Bromhydrat mit 2 Mol. Krystallwasser dar und waren an der Luft beständig.

Analyse:

1,3840 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100—110° 0,1649 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2 . HBr + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	11,84	11,91 %.

Eine heisse, concentrirte Lösung dieses Salzes in bromwasserstoffhaltigem Wasser erstarrte nach dem Abkühlen zu einem Brei feiner Nadeln. Wurden diese abgesaugt und, ohne dass die Mutterlauge durch Auswaschen entfernt wurde, an

der Luft getrocknet, so gingen sie allmählich in grössere Krystalle über, welche mit den oben beschriebenen identisch waren, wie eine Krystallwasserbestimmung ergab: 1,5395 Grm. solchen Salzes verloren bei 100—105° 0,1830 Grm. oder 11,89 % Wasser.

Wurde dagegen eine heisse, conc. Lösung des Bromhydrats in mässig starker Bromwasserstoffsäure durch Abkühlen und Reiben mit einem Glasstab zur Krystallisation gebracht und wurden die abgeschiedenen Nadeln durch Auswaschen mit mässig starker Bromwasserstoffsäure von der Mutterlauge befreit, so resultirten nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständige, feine Nadeln, welche, wie die Analysen zweier getrennt dargestellten Präparate beweisen, nur 1 Mol. Wasser enthielten.

Analysen:

1. 0,8376 Grm. Salz verloren bei 100°—110° 0,0528 Grm. H_2O.
2. 0,5092 Grm. Salz verloren 0,0324 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2.HBr+H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	6,29	6,30	6,36 %.

0,4768 Grm. getrocknetes Salz lieferten 0,3347 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2.HBr$:	Gefunden:
Br	29,83	29,87 %.

Beide Salze sind in kaltem Wasser und Alkohol leicht löslich. In wässriger Lösung zerfallen sie beim längeren Stehen in ihre Componenten.

Ein Bromhydrat mit nur ½ Mol. Krystallwasser, wie solches Böttinger[1]) beschreibt, vermochte ich nicht zu erhalten.

Dichromat, $(C_{11}H_9NO_2)_2H_2Cr_2O_7$.

Aus einer conc. Lösung von α-Methylcinchoninsäure in verdünnter Schwefelsäure fiel nach Zusatz von Kaliumdichromat beim Reiben mit einem Glasstabe ein schwerer, orangefarbener Niederschlag aus, der aus wenig heissem Wasser in schweren, orangerothen, zu Warzen vereinigten Prismen krystallisirte. Das Salz ist krystallwasserfrei, wird bei 100°—105° missfarben und zersetzt sich, höher erhitzt, unter schwacher Verpuffung.

[1]) Ber. 16, 2358.

Analyse:

0,3474 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,0886 Grm. Cr_2O_3.

	Berechnet für $(C_{11}H_9NO_2)_2H_2Cr_2O_7$:	Gefunden:
Cr	17,72	17,51 %.

Pikrat, $C_{11}H_9NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

α-Methylcinchoninsäure löste sich beim Kochen in der etwa 30fachen Menge einer kalt gesättigten, alkoholischen Pikrinsäurelösung langsam auf. Die filtrirte Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Brei grüngelber, kugliger Aggregate, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in grüngelbe Nadeln übergingen. Diese schmolzen bei 190°—191° zu einer hellbraunen, bald nachdunkelnden Flüssigkeit.

Analyse:

0,2578 Grm. lieferten nach Dumas bei 16° u. 755 Mm. 30 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_4O_9$:	Gefunden:
N	13,50	13,48 %.

Gegen Basen verhält sich die α-Methylcinchoninsäure wie eine starke Säure. Ihr Natriumsalz liess sich leicht erhalten, wenn ihre Lösung in Soda zur Trockne verdampft und der scharf getrocknete Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol ausgezogen wurde. Nach dem Verdampfen des letzteren hinterblieb das Salz in weissen Krusten, welche aus sehr conc., wässrigen Lösungen beim starken Abkühlen in feinen, weissen Nadeln krystallisirten. Ebenso konnte ein Kaliumsalz mit ähnlichen Eigenschaften gewonnen werden. Bemerkt zu werden verdient, dass die wässrigen Lösungen jener Salze nach mehrtägigem Stehen an der Luft in ähnlicher Weise zu schimmeln beginnen, wie solche von Natriumacetat. Schon verdünnte Lösungen der Alkalisalze liefern mit vielen Metallsalzen Niederschläge.

Calciumchlorid fällt sofort einen dicken, breiigen Niederschlag, der beim Stehen allmählich in mikroskopische Nädelchen übergeht. Derselbe ist auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich.

Bleiacetat scheidet einen starken, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag ab. Aus einer solchen

Lösung fällt nach einiger Zeit plötzlich wieder ein weisses, krystallinisches, auch in heissem Wasser kaum lösliches Salz aus.

Zinksulfat erzeugt nach wenigen Augenblicken eine zunächst flockige, dann krystallinisch werdende Fällung. Das entstandene Salz ist auch in kochendem Wasser unlöslich.

Kupfersulfat fällt ein hellgrünes, im Ueberschuss lösliches Salz. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen in der Kälte langsam, schnell beim Kochen von Neuem ein Salz von hellgrüner Farbe ab.

Quecksilberchlorid liefert nicht momentan, aber nach kurzer Zeit einen dicken, weissen Niederschlag. Derselbe ist in heissem Wasser leicht löslich und fällt beim Erkalten in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die unter dem Mikroskop oft zu Formen des eisernen Kreuzes gruppirt erscheinen wieder aus.

Baryumchlorid giebt erst in sehr conc. Lösungen nach einiger Zeit einen starken Niederschlag des Baryumsalzes Dasselbe hat die Eigenthümlichkeit, einmal abgeschieden, nur langsam von heissem Wasser wieder aufgenommen zu werden, andererseits aber erst aus sehr conc., wässrigen Lösungen und nur sehr langsam wieder auszufallen.

Magnesiumsulfat erzeugt auch in conc. Lösungen keine Fällung.

Silbersalz, $C_{10}H_8N.COOAg$.

Dieses in kochendem Wasser sehr schwer, aber ohne Zersetzung lösliche Salz, lässt sich aus Lösungen der Alkalisalze durch Zusatz von Silbernitrat leicht erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen, oft zu kugligen Aggregaten vereinten Nädelchen. Vom Licht wird es nur im feuchten Zustande angegriffen.

Analyse:

0,5324 Grm. bei 100°—110° getrocknetes Salz hinterliessen beim Glühen 0,1949 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{11}H_8NO_2Ag$:	Gefunden:
Ag	36,71	36,61 %.

Aethylester, $C_{10}H_8N.COOC_2H_5$.

3,5 Grm. α-Methylcinchoninsäure wurden mit 75 Ccm. kalt gesättigter, absolut alkoholischer Salzsäure zu einem feinen

Brei verrieben. Das dabei gebildete sehr schwer lösliche salzsaure Salz der Säure ging bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden allmählich in dem Maasse, wie die Esterificirung fortschritt, in Lösung. Diese wurde in einer flachen Schale verdunsten gelassen, der hinterbliebene Rückstand durch Wasser in Lösung gebracht und aus dieser durch Zusatz von Soda der Ester in Freiheit gesetzt. Derselbe schied sich hierbei als weisser, flockiger Niederschlag ab in einer Ausbeute von 3,5 Grm.

Der α-Methylcinchoninsäureester löst sich sehr leicht schon in der Kälte in Benzol, absolutem Alkohol, Aether, Aceton, leicht auch in heissem, verdünntem Alkohol, sehr schwer in kochendem Wasser. Er zeichnet sich durch hervorragendes Krystallisationsvermögen aus. Besonders schön wird er aus warmem Petroleumäther gewonnen und zwar beim schnellen Abkühlen in schneeweissen Nädelchen, beim langsamen Erkalten in grossen, farblosen, das Licht stark brechenden Prismen. Sein Schmelzp. liegt bei 77°.

Analyse:

0,2038 Grm. gaben 0,5412 Grm. CO_2 u. 0,1110 Grm. H_2O.

0,1704 Grm. gaben nach Dumas bei 17° und 751 Mm. 10 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_2$:	Gefunden:
C	72,53	72,42 %
H	6,06	6,07 „
N	6,53	6,73 „.

Der Ester bildet mit Mineralsäuren beständige Salze. Aus seiner salzsauren Lösung fällt Quecksilberchlorid zunächst eine Trübung, die bald in einen starken, weissen Brei feiner Nädelchen übergeht.

Kaliumchromat fällt aus conc., schwach schwefelsauren Lösungen ein öliges Chromat. Mit Pikrinsäure entsteht in alkoholischen Lösungen ein dicker, grüngelber Niederschlag, der in siedendem Alkohol leicht löslich ist und beim Erkalten in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 155°—156° wieder ausfällt.

Platindoppelsalz des Esters,
$(C_{13}H_{13}NO_2 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Nach Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung des Esters in verdünnter Salzsäure beginnt nach wenigen Augenblicken

die Abscheidung eines blassorangegelben Niederschlages, der unter dem Mikroskop zarte Nädelchen darstellt. Dieselben sind in kaltem Wasser merklich löslich und werden beim Umkrystallisiren aus nur wenig siedendem Wasser in Form feiner, matter, orangegelber, oft zu kugligen Aggregaten vereinigter Nadeln gewonnen. Diese enthalten 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 100°—110° unter Vertiefung der Farbe des Salzes nach Orangeroth hin leicht entweichen. Das getrocknete Salz schmilzt bei 203° unter starkem Aufschäumen.

Analyse:

0,1940 Grm. verloren bei 100°—110° 0,0090 Grm. H_2O.

0,1850 Grm. wasserfreies Salz hinterliessen beim Glühen 0,0430 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{13}H_{13}NO_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,11	4,64 %.

	Berechnet für $(C_{13}H_{13}NO_2.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	23,20	23,24 %.

Amid der α-Methylcinchoninsäure, $C_{10}H_8N.CONH_2$.

1 Grm. des oben beschriebenen Esters wurde mit 30 Ccm. einer Ammoniakflüssigkeit von 0,880° spec. Gew. 8 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr unter mehrmaligem Umschütteln im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten waren in der Reactionsflüssigkeit reichlich weisse Flocken oder Nadeln suspendirt. Dieselben wurden durch Auswaschen mit Wasser vom überschüssigen Ammoniak befreit und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Beim Abkühlen der heissen Lösung schied sich der gesuchte Körper als Haufwerk feiner, weisser Nadeln vom Schmelzp. 239° ab. Die Ausbeute betrug ungefähr 0,3 Grm.

Analyse:

0,1138 Grm. gaben bei 16,5° u. 756 Mm. 14,7 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
N	15,09	14,95 %.

Das Amid ist ziemlich leicht löslich in heissem, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem absolutem Alkohol und schwer löslich in Aether. Es verhält sich wie eine starke Base. Aus seiner Lösung in verdünnter Salzsäure wird mit Platinchlorid ein orangefarbiges Doppelsalz erhalten,

welches aus heissem Wasser beim Abkühlen als Krystallpulver wieder ausfällt. Ein Pikrat entsteht beim Vermischen von alkoholischen Lösungen des Amids und der Pikrinsäure. Dasselbe ist auch in siedendem Alkohol schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten solcher Lösung in fächer- oder büschelförmig vereinigten Nadeln, welche bei 231°—232° unter totaler Zersetzung schmelzen.

Phtalon der α-Methylcinchoninsäure,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C{=}CH.C_9H_5N.COOH \\ \quad\quad\rangle O \\ CO \end{matrix}\right.$$

Beim Zusammenschmelzen gleicher Theile Methylcinchoninsäure, Phtalsäureanhydrid und Zinkchlorid bei einer Temperatur von 170°—180° entstand eine braune Masse. Die fertige Schmelze wurde mit Wasser extrahirt und der in rostbraunen Flocken verbleibende Rückstand mehrmals aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Solche Lösungen erstarrten beim Erkalten jedesmal zu einem steifen Brei, welcher unter dem Mikroskop zahlreiche haarfeine Nädelchen erkennen liess. Das Phtalon bleibt noch bei 300° fest, schmilzt aber bei sehr hoher Temperatur unter Gasentwicklung, indem es wahrscheinlich in Kohlensäure und Chinophtalon zerfällt. Es löst sich leicht in Soda unter Bildung eines Natriumsalzes, welches durch Kochsalz in gelben, voluminösen Flocken gefällt werden kann.

Eine Analyse lieferte allerdings keine scharfen Zahlen, liess aber immerhin erkennen, dass der gewünschte Körper vorlag.

Analyse:

0,1414 Grm. bei 100°—150° getrocknetes Phtalon gaben 0,3703 Grm. CO_2 u. 0,0513 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{19}C_{11}NO_4$:	Gefunden:
C	71,91	71,42 %
H	3,48	4,08 „.

II. α-Phenylcinchoninsäure.

Bei der Darstellung dieser Verbindung, welche nach der folgenden Formel erhalten werden musste, bewährt sich das folgende Verfahren:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-COOH\\NH_2\end{array}\right. + \begin{array}{l}CH_3\\|\\COC_6H_5\end{array} = 2H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(COOH)=CH\\N-CC_6H_5\end{array}\right. .$$

15 Grm. Isatin, 22,5 Grm. Acetophenon, 120 Ccm. absoluter Alkohol und 60 Ccm. einer 33procent. Kalilauge wurden mit einander gemischt und 6 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nachdem schliesslich durch Erhitzen in einer offenen Schale der Alkohol, sowie das überschüssige Acetophenon möglichst verjagt worden waren, wurde der Rückstand mit Wasser verdünnt und zur Entfernung neutraler Verunreinigungen mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Die vom gelösten Aether durch Erwärmen befreite und nöthigenfalls filtrirte Lösung wurde abgekühlt und, um ein schmieriges Zusammenballen der ausfallenden Rohsäure zu verhindern, sehr vorsichtig und unter gutem Rühren mit stark verdünnter Salzsäure angesäuert. Der gelbrothe Niederschlag wurde nach 12 Stunden gut ausgewaschen, mit Wasser fein verrieben und durch Zusatz von Soda in Lösung gebracht. Diese wurde auf ca. $^3/_4$ Lit. verdünnt, mit ungefähr 50 Grm. Kochsalz versetzt und etwa 36 Stunden lang sich selbst überlassen. Während dieser Zeit fiel fast die gesammte färbende Verunreinigung in Form eines feinen, braunen Schlammes aus. Das hiervon ablaufende Filtrat lieferte beim vorsichtigen Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die nunmehr durch Umkrystallisiren leicht zu reinigende α-Phenylcinchoninsäure als schwach orangegelb gefärbten Niederschlag. Durch zweimalige Krystallisation aus heissem, absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Blutkohle resultirte hieraus die reine Säure in schwach gelblich gefärbten, glänzenden Nadeln. Die Ausbeute betrug 16,5 Grm. oder 65 $^0/_0$ der Theorie.

Die α-Phenylcinchoninsäure ist bereits von Döbner[1]) aus Anilin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure dargestellt und von Döbner und Gieseke[2]) untersucht und beschrieben worden. Die von beiden gemachten Angaben stimmen mit meinen Beobachtungen überein. Die folgenden Daten können zur Vervollständigung der Charakteristik der Säure dienen.

[1]) Ber. 20, 280.

[2]) Ann. Chem. 242, 290.

Die reine α-Phenylcinchoninsäure ist sehr schwer löslich in siedendem Wasser, aus dem sie beim Erkalten fast vollständig in feinen, weissen Nadeln wieder ausfällt. Sie ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton, in heisser 50procent. Essigsäure und besonders leicht in siedendem Eisessig, schwer dagegen in Benzol und Aether, und so gut wie unlöslich in Petroleumäther. Sie schmilzt bei 208°—209° unter schwacher Entwicklung von Kohlensäure. Bei höherer Temperatur zerfällt sie schnell unter Bildung von α-Phenylchinolin, das sich durch seinen in der Hitze eigenthümlich süsslichen und stechenden Geruch bemerkbar macht.

Analyse:

0,2500 Grm. Säure lieferten 0,7071 Grm. CO_2 u. 0,1015 Grm. H_2O.

0,2747 Grm. Substanz gaben nach Dumas bei 13° und 756 Mm. 13,2 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_2$:	Gefunden:
C	77,09	77,14 %
H	4,48	4,52 „
N	5,64	5,65 „.

Die α-Phenylcinchoninsäure zeigt im Wesentlichen einen sauren Charakter. Ihre mit Säuren gebildeten Salze sind noch weniger beständig, als die analogen der α-Methylcinchoninsäure.

Eine heisse conc. Lösung der Säure in mässig starker Salzsäure erstarrt beim Erkalten zu einem Brei schwach gelber Nadeln. Dieselben stellen ohne Zweifel ein salzsaures Salz dar, zerfallen aber mit Wasser sehr schnell in ihre Componenten. Eine Lösung des Sulfats wird erhalten durch Erhitzen der Phenylcinchoninsäure mit verdünnter Schwefelsänre. Auf Zusatz von Kaliumdichromat fällt hieraus ein orangefarbenes, sich bald zu Flocken zusammenballendes Chromat. Ein Versuch, dasselbe in reinem Zustande zu isoliren, ergab, dass es beim Auswaschen mit Wasser seinen gesammten Chromgehalt verlor.

Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{11}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$.

Aus einer mit Platinchlorid versetzten Lösung der α-Phenylcinchoninsäure in heisser, wässriger, überschüssiger Salzsäure schied sich beim Erkalten das Chloroplatinat in schönen, glänzenden, orangegelben, krystallwasserfreien Nadeln aus.

Analyse:

0,4892 Grm. bei 100°—110° getrocknetes Salz hinterliessen beim Glühen 0,1043 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{16}H_{11}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	21,46	21,32 %.

Ein Pikrat konnte unter ähnlichen Bedingungen, wie oben bei der α-Methylcinchoninsäure beschrieben, in grossen, gelben, spitzen Krystallpyramiden erhalten werden, die indessen nach mehrmaligem Umkrystallisiren ihr Aeusseres stark änderten und nur bei Gegenwart von etwas freier Pikrinsäure beständig zu sein schienen. Eine Stickstoffbestimmung lieferte Zahlen, welche auf eine Doppelverbindung von 2 Mol. Pikrinsäure mit 1 Mol. α-Phenylcinchoninsäure hindeuten.

Analyse:

1. 0,2014 Grm. bei 100° getrocknetes Pikrat gaben bei 23° u. 746 Mm. 17,8 Ccm. N.

2. 0,2080 Grm. Substanz gaben bei 19° u. 748 Mm. 18,1 Ccm. N.

	Berechnet für $(C_{16}H_{11}NO_2)_2C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden: 1.	2.
N	9,66	9,77	9,84 %.

Ein Natriumsalz lässt sich leicht in derselben Weise erhalten, wie das der α-Methylcinchoninsäure. Es bildet feine Nadeln, welche in Wasser, Aethyl- und Methylalkohol äusserst leicht löslich sind. Aehnliche Eigenschaften hat das Kaliumsalz.

Aus conc. Lösungen der Alkalisalze fällt Baryumchlorid einen dicken, weissen, in heissem Wasser leicht löslichen Niederschlag, und Magnesiumsulfat langsam feine, theilweise zu Warzen vereinigte Nadeln. Dieselben sind in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren nur aus conc. Lösungen nach längerem Stehen wieder aus. Calciumchlorid liefert bereits in verdünnten Lösungen nach wenigen Augenblicken einen starken, weissen, flockigen, nach und nach krystallinisch werdenden Niederschlag.

Kupfersulfat erzeugt eine hellgrüne, in siedendem Wasser unlösliche Fällung.

Bleiacetat giebt ein gelblich-weisses, in kochendem Wasser nur spurenweise lösliches Bleisalz.

Zinksulfat liefert einen gleichfalls gelblich-weissen, in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Nieder-

schlag. Aus einer solchen Lösung fällt nach einiger Zeit ein weisses, krystallinisches Salz aus.

Calciumsalz, $(C_{16}H_{10}NO_2)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Das durch Fällen des Natriumsalzes mit Chlorcalcium oder durch Zersetzen von Kalkspat mit freier Säure leicht zu gewinnende Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem schwer löslich. Aus conc. kochender Lösung krystallisirt es beim Abkühlen langsam in glänzenden, schwach gelb gefärbten, oft zu Drusen vereinigten Nadeln, welche lufttrocken $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten, welches bei 100°—110° leicht entweicht.

Analysen:

1. 0,2586 Grm. lufttr. Salz verloren bei 100°—110° 0,0192 Grm. H_2O. 0,4776 Grm. eines von dem vorigen getrennt dargestellten Salzes gaben 0,0354 Grm. H_2O ab.
2. 0,2394 Grm. wasserfr. Salz hinterliessen b. Glühen 0,0238 Grm. CaO. 0,4422 Grm. entwässertes Salz gaben 0,0455 Grm. CaO.

	Berechnet für $(C_{16}H_{10}NO_2)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	7,75	7,42	7,41 %.

	Berechnet für $(C_{16}H_{10}NO_2)_2Ca$:	Gefunden: 1.	2.
Ca	7,46	7,10	7,35 %.

Silbersalz, $C_{16}H_{10}NO_2Ag + \frac{1}{2}H_2O$.

Auf Zusatz von Silbernitrat zu der heissen Lösung des Natriumsalzes fallen weisse Flocken, welche aus sehr viel heissem Wasser umkrystallisirt in mikroskopische, sehr beständige Kryställchen übergehen, die $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser erhalten. Das entwässerte Salz ist schwach hygroskopisch.

Analysen:

1. 0,2366 Grm. lufttr. Salz verloren bei 100°—110° 0,0052 Grm. H_2O. 0,3080 Grm. Substanz gaben 0,0068 Grm. H_2O ab.
2. 0,5202 Grm. wasserfr. Salz hinterliessen b. Glühen 0,1570 Grm. Ag. 0,5558 Grm. Substanz gaben 0,1685 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}NO_2Ag + \frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	2,47	2,20	2,24 %.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}NO_2Ag$:	Gefunden: 1.	2.
Ag	30,32	30,18	30,34 %.

Aethylester, $C_{15}H_{10}N.COOC_2H_5$.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt in derselben Weise und unter ganz ähnlichen Erscheinungen, wie oben für den Ester der α-Methylcinchoninsäure angegeben. Der nach dem Verdunsten des Alkohols und Chlorwasserstoffs verbleibende Rückstand wird mit Wasser verrieben und mit Soda stark übersättigt. Das hierbei zunächst abgeschiedene Oel wird erst nach längerem Stehen fest. Der so gewonnene Rohester wird gut ausgewaschen und am besten durch langsames Verdunsten seiner alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation gebracht. Auf diese Weise gewinnt man grosse, fast farblose, flächenreiche, theils einzeln ausgebildete, theils mit einander verwachsene, anscheinend trikline Krystalle von vorwiegend prismatischem Habitus. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Der reine Ester schmilzt bei 50°—51°. Er ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich dagegen bereits in der Kälte in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther. Er stellt eine schwache Base dar. Sein salzsaures Salz bildet gelbliche Nadeln, ist aber nur bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure beständig. Mit reinem Wasser zerfällt es sofort unter Abscheidung von anfangs öligem, später fest werdendem Ester. Versetzt man eine salzsaure Lösung des Esters mit Quecksilberchlorid, so erhält man einen dicken, weissen, sich schnell zu Flocken zusammenballenden Niederschlag, der sich beim Erhitzen in der Mutterlauge auflöst und beim Abkühlen daraus in haarfeinen, langen, weissen Nadeln wieder ausfällt. Ein Dichromat entsteht beim Vermischen von schwefelsauren Lösungen des Aethers mit Kaliumdichromat als dicke, orangegelbe Fällung, welche gleichfalls in der heissen Mutterlauge löslich ist und beim Erkalten zunächst als Oel wieder abgeschieden wird. Das letztere geht nach und nach in feine Nädelchen über. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird der Ester leicht verseift.

Analyse:

0,2007 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Ester gaben 0,5760 Grm. CO_2 u. 0,1000 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_2$:	Gefunden:
C	77,96	78,27 %
H	5,48	5,55 „.

Pikrat des Esters, $C_{18}H_{15}NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

In einer Mischung alkoholischer Lösungen von Ester und Pikrinsäure entsteht nach wenigen Augenblicken ein dicker, grüngelber, aus mikroskopischen Nädelchen bestehender Niederschlag des Pikrats. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bildet dieses grüngelbe, glänzende Nadeln. Es schmilzt bei 144°—145° und ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem dagegen leichter löslich, als dies in der Regel bei den Pikraten von Chinolinbasen der Fall ist.

Analyse:

0,2018 Grm. Substanz gaben bei 20° u. 752 Mm. 19,9 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4O_9$:	Gefunden:
N	11,10	11,16 %.

Platindoppelsalz des Esters, $(C_{18}H_{15}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$.

Beim langsamen Abkühlen einer siedend heissen, mit Platinchlorid versetzten Lösung des Esters in verdünnter Salzsäure scheiden sich nach und nach lange, dünne, glänzende, orangefarbene Blättchen oder Nadeln aus, welche durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure gereinigt werden können. In der Kälte fällt das Salz sofort als starker, blassfleischfarbener Niederschlag, der unter dem Mikroskop feine Nädelchen darstellt. Das Platinsalz ist sehr schwer löslich auch in siedendem Wasser. Es schmilzt bei 210°—211° unter starkem Aufschäumen. Die lufttrockene Verbindung ist wasserfrei.

Analyse:

0,5167 Grm. bei 100°—110° getrocknetes Salz hinterliessen beim Glühen 0,1043 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{18}H_{15}NO_2.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	20,22	20,19 %.

Spaltung der α-Phenylcinchoninsäure in Kohlensäure und α-Phenylchinolin.

Diese Reaction liess sich leicht durch Destillation der Säure mit gelöschtem Kalk ausführen. Nach der üblichen Reinigung wurde das α-Phenylchinolin in centimeterlangen, rein weissen Nadeln, welche glatt bei 84° schmolzen, gewonnen.

Analyse:

0,2900 Grm. Base gaben 0,9341 Grm. CO_2 u. 0,1441 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}N$:	Gefunden:
C	87,77	87,85 %
H	5,38	5,53 „.

III. α-β-Diphenylcinchoninsäure.

Die bisher unbekannte α-β-Diphenylcinchoninsäure entsteht aus Isatinsäure und Desoxybenzoïn, dem Phenylbenzylketon, nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-COOH\\NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH_2C_6H_5\\|\\COC_6H_5\end{matrix} = 2H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\overset{COOH}{\overset{|}{C}} = C.C_6H_5\\ \quad\quad | \\N = C.C_6H_5\end{matrix}\right. .$$

Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Desoxybenzoïns durch Alkalilaugen, musste die bei den bisher beschriebenen Condensationen angewandte Methode für diesen Fall etwas abgeändert werden. Es erwies sich als nothwendig, das Desoxybenzoïn allmählich und in dem für die Reaction günstigsten Augenblicke zu der alkalischen Isatinsäurelösung zu fügen und demgemäss wie folgt zu verfahren.

Zu einer über freiem Feuer am Rückflusskühler siedenden Lösung von 10 Grm. Isatin in 55 Ccm. Kalilauge von 33 % und 20 Ccm. absolutem Alkohol wurde sehr langsam durch einen Tropftrichter eine Lösung von 16 Grm. Desoxybenzoïn in 45 Ccm. Alkohol tropfen gelassen. Das Reactionsgemisch wurde hierauf noch 2 Stunden im Sieden erhalten, so dass zur Ausführung der ganzen Operation 5—6 Stunden verbraucht wurden. Zum Schluss wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand mit kaltem Wasser stark verdünnt. Dabei schied sich ein Theil der Zersetzungsprodukte von Desoxybenzoïn, welche nicht ganz zu umgehen waren, als Oel aus, welches nach längerem Rühren fest wurde und durch Filtration entfernt werden konnte. Aus dem Filtrat fiel beim Ansäuern mit Salzsäure die rohe, durch Isatin und Benzoësäure verunreinigte α-β-Diphenylcinchoninsäure als röthlich gefärbter Niederschlag aus. Sie wurde nach 12 Stunden abgesaugt, gut ausgewaschen und durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser von den beiden Verunreinigungen befreit, wobei sie als schwach

grau gefärbte, lockere Masse hinterblieb in einer Ausbeute, die dem Gewichte des angewandten Isatins gleich war. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Blutkohle wurde sie leicht chemisch rein erhalten, ohne dass namentlich beim zweckmässigen Aufarbeiten der alkoholischen Mutterlaugen eine nennenswerthe Menge verloren ging.

Die α-β-Diphenylcinchoninsäure krystallisirt aus absolutem Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln. Sie schmilzt, im Capillarröhrchen rasch erhitzt, der Hauptmenge nach gegen 295° unter Gasentwicklung, nachdem bereits unterhalb 290° kleine Theilchen sich zu verflüssigen begonnen haben. Bei etwas höherer Temperatur zersetzt sie sich schnell und quantitativ in Kohlensäure und α-β-Diphenylchinolin. Sie ist leicht löslich in heissem Eisessig, reichlich in warmem Aceton, ziemlich schwer in siedendem Alkohol und Eisessig, sowie in Aether und Benzol, und so gut wie unlöslich in Wasser, auch kochendem, und in Petroleumäther.

Analysen:

1. 0,1708 Grm. bei 100°—110° getrocknete Säure lieferten 0,5056 Grm. CO_2 u. 0,0738 Grm. H_2O.

2. 0,2427 Grm. Substanz lieferten 0,7240 Grm. CO_2 u. 0,1028 Grm. H_2O.

3. 0,2485 Grm. Säure gaben nach Dumas bei 10° u. 749 Mm. 9,1 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{22}H_{15}NO_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	81,21	80,73	81,36 %	—
H	4,63	4,81	4,72 „	—
N	4,32	—	—	4,41 %.

Salze.

In Folge der Anhäufung negativer Radicale im Molekül sind die basischen Eigenschaften der α-β-Diphenylcinchoninsäure nur sehr mässig ausgeprägt. Zwar lösen heisse, verdünnte Salz- und Schwefelsäure beträchtliche Mengen der Säure mit schwach gelber Farbe unter Bildung von Salzen auf; auch scheiden sich die letzteren beim Abkühlen aus den heissen, sauren Lösungen wohlcharakterisirt ab, und zwar ein Chlorhydrat in mikroskopischen vierseitigen Täfelchen, ein Sulfat in gleichfalls mikroskopischen, theilweise zu Fächern

vereinten Nädelchen, aber beide zerfallen bereits bei der Berührung mit Wasser in ihre Bestandtheile. Aehnlich verhält sich das Chromat, welches aus schwefelsaurer Lösung durch Kaliumbichromat in orangegelben Flocken gefällt wird, aber beim Auswaschen mit Wasser alle Chromsäure an dieses abgiebt.

Versetzt man eine conc. Lösung der Säure in absolutem, schwach salzsaurem Alkohol heiss mit starker Platinchloridlösung, so scheidet sich beim Erkalten langsam ein Platinsalz in langen, feinen, orangefarbenen Nadeln aus. Aber auch dieses besitzt nur eine geringe Beständigkeit, denn eine Analyse ergab, dass sein Platingehalt durch blosses Auswaschen mit salzsaurem Alkohol sehr beträchtlich abgenommen hatte. Aus einer heissen Lösung von α-β-Diphenylcinchoninsäure in alkoholischer Pikrinsäurelösung krystallisirten beim Erkalten reichlich röthlichgelbe Warzen aus. Dieselben wurden bereits beim Waschen mit Weingeist merklich grünstichiger. Wurden sie nun aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt, so wurden schöne, glänzende, spitze, grüngelbe Krystalle von nicht geringer Grösse erhalten, welche gegen 236° schmolzen.

Aber auch diese veränderten sich bei weiteren Reinigungsversuchen in ähnlicher Weise, wie das oben beschriebene Pikrat der α-Phenylcinchoninsäure.

Dem gegenüber liefert die Diphenylcinchoninsäure mit Basen sehr beständige Salze.

Das Natriumsalz, $C_{21}H_{14}N.COONa + 8H_2O$,

wird mit Hilfe von Alkohol in derselben Weise erhalten, wie die entsprechenden Salze der beiden vorherbeschriebenen Säuren. Durch Umkrystallisiren des Rohkörpers aus der etwa achtfachen Menge heissen Wassers, gewinnt man feine, seideglänzende Nadeln, welche luftbeständig sind und 8 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Salz ist in heissem Wasser äusserst leicht, in kaltem sehr viel schwerer löslich. Es wird selbst in entwässertem Zustande sehr leicht auch von kaltem absolutem Alkohol aufgenommen und nur aus conc. Lösungen durch sehr viel Aether gefällt. Das lufttrockne Salz verliert sein Krystallwasser theilweise schon im Exsiccator über Schwefelsäure, schneller im Vacuum und fast vollständig bei 100°—110°,

ohne übrigens seinen Krystallglanz einzubüssen. Die letzten Wasserreste werden am besten bei 120°—125° ausgetrieben. Das wasserfreie Salz ist stark hygroskopisch.

Analysen:

1. 2,0044 Grm. lufttrocknes Salz gaben bei 100—125° 0,5868 Grm. H_2O ab.

2. 1,0830 Grm. von dem vorigen getrennt dargestelltes Salz verloren 0,3205 Grm. H_2O.

3. 0,5140 Grm. entwässerte Substanz lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1032 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{22}H_{14}NO_2Na+8H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	29,33	29,28	29,59 %.

	Berechnet für $C_{22}H_{14}NO_2Na$:	Gefunden:
Na	6,64	6,51 %.

Aus seiner wässrigen Lösung wird das Natriumsalz durch Kochsalz oder Soda in kleinen, weissen Nädelchen abgeschieden. Aus conc. Lösungen desselben fällt Magnesiumsulfat einen starken, weissen, aus zarten, dendritisch aggregirten, mikroskopischen Nädelchen bestehenden Niederschlag. Derselbe löst sich beim Erhitzen in der Mutterlauge auf und scheidet sich beim Erkalten in langen, dünnen, mikroskopischen Prismen wieder aus.

Calciumchlorid und Baryumchlorid liefern starke, krystallinische, in heissem Wasser leicht lösliche Fällungen.

Kupfersulfat erzeugt einen blassgrünen, flockigen Niederschlag. Silbernitrat, Zinksulfat und Bleiacetat geben weisse, flockige, in Wasser fast unlösliche Salze. Das ausgeschiedene Bleisalz ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

Das Calciumsalz, $(C_{22}H_{14}NO_2)_2Ca+9H_2O$, entsteht durch Fällung des Natriumsalzes mit Calciumchlorid oder durch Zersetzen von Calciumcarbonat mit freier Säure. Es ist leicht löslich in kochendem, sehr merklich auch im kaltem Wasser. Aus heisser conc., wässriger Lösung scheidet es sich beim Abkühlen sehr langsam in weissen, seideglänzenden Nadeln aus. Sein Krystallwasser verliert es fast vollständig im Vacuum über Schwefelsäure. Um die Gesammtmenge auszutreiben, ist ein schliessliches Erwärmen auf 120°—125° erforderlich. Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch und in kaltem Wasser sehr viel leichter löslich, als das wasserhaltige, hat aber in

solcher Lösung nur eine vorübergehende Existenz, indem sich daraus sehr bald grosse Mengen des hydratischen Körpers in Nadeln abscheiden.

Analysen:

1. 0,5448 Grm. lufttr. Salz verloren bei 100°—125° 0,1038 Grm. H_2O.
2. 0,3852 Grm. verloren 0,0736 Grm. H_2O.
3. 0,3116 Grm. entwässertes Salz hinterliessen b. Glühen 0,0256 Grm. CaO.

	Berechnet für $(C_{22}H_{14}NO_2)_2Ca + 9H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	19,06	19,05	19,11 %.

	Berechnet für $(C_{22}H_{14}NO_2)_2Ca$:	Gefunden:
Ca	5,81	5,87 %.

Silbersalze.

Wird eine Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat versetzt, so scheidet sich ein voluminöser Niederschlag aus, der durch Erwärmen der Mischung auf dem Wasserbade in eine flockige, leichter filtrirbare Form übergeführt werden kann. Das Salz ist in heissem Wasser sehr schwer, aber nicht unlöslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in mikroskopischen, durchsichtigen Prismen. Dieses durch Fällung erhaltene Salz ist im lufttrocknen Zustande wasserhaltig und entwässert stark hygroskopisch. Von einer quantitativen Wasserbestimmung wurde abgesehen.

Analyse:

0,4486 Grm. bei 100°—125° getrocknetes Salz hinterliessen beim Glühen 0,1112 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{22}H_{14}NO_2Ag$:	Gefunden:
Ag	24,98	24,79 %.

Versetzt man dagegen eine Lösung der α-β-Diphenylcinchoninsäure in überschüssigem Ammoniak mit der berechneten Menge Silbernitrat, so tritt erst nach anhaltendem Kochen in dem Maasse, als der Ueberschuss an Ammoniak entweicht, die Abscheidung eines schweren, krystallinischen Niederschlags ein, der unter dem Mikroskop in dünnen, durchsichtigen Täfelchen erscheint. Nach dem Trocknen an der Luft stellt dieses Salz ein glänzendes, weisses Krystallpulver dar, welches 1 Mol. Wasser enthält. Das wasserfrei Salz ist nicht hygroskopisch.

Analysen:

0,6815 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100°—110° 0,0270 Grm. H_2O.
0,6045 Grm. entwässerte Subst. hinterl. beim Glühen 0,1528 Grm. Ag.
0,2808 Grm. wasserfreies Salz lieferten bei 12° u. 766 Mm. 7,8 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{22}H_{14}NO_2Ag + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,00	4,28 %.
	Berechnet für $C_{22}H_{14}NO_2Ag$:	Gefunden:
Ag	24,98	25,28 %
N	3,25	3,33 „.

Versuche, die α-β-Diphenylcinchoninsäure in ihren Aethylester überzuführen, ergaben nur negative Resultate. Weder beim Stehenlassen einer Lösung der Säure in absolut alkoholischer, kalt gesättigter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, welche Methode bei der α-Methyl- und α-Phenylcinchoninsäure so gute Resultate ergab, noch beim Erhitzen einer solchen Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 100° trat eine Esterificirung ein. Im letzteren Falle hatten sich grosse Mengen von Chloräthyl gebildet, während die α-β-Diphenylcinchoninsäure unverändert wieder gewonnen wurde.

Spaltung der α-β-Diphenylcinchoninsäure in Kohlensäure und α-β-Diphenylchinolin.

Ganz analog dem Verhalten der Monosubstitutionsprodukte der Cinchoninsäure, musste sich aus der α-β-Diphenylcinchoninsäure durch Kohlensäureabspaltung das α-β-Diphenylchinolin darstellen lassen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(COOH) = C.C_6H_5 \\ | \\ N = C.C_6H_5 \end{matrix}\right. = CO_2 + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH = C.C_6H_5 \\ | \\ N = C.C_6H_5 \end{matrix}\right. .$$

Die Destillation der Säure mit Kalk lieferte in diesem Falle ein stark gefärbtes, nur schwierig zu reinigendes Produkt. Dagegen konnte durch blosses Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt eine quantitative Zersetzung derselben erreicht werden. Zur Ausführung dieses Versuches wurde in einem Kölbchen reine Diphenylcinchoninsäure vorsichtig mit freier Flamme bis zum Schmelzen erhitzt und die Kohlensäureentwicklung durch mässige Wärmezufuhr möglichst gleichmässig zu Ende geführt. Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu

einer nur schwach gefärbten, glasigen Masse. Dieselbe wurde in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle geschüttelt, filtrirt und bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen. Dabei schieden sich grosse, fast wasserklare Krystalle aus, welche durch Abspülen mit Alkohol von der anhaftenden Mutterlauge befreit wurden. Durch nochmalige Krystallisation aus dem gleichen Lösungsmittel wurden grosse, farblose, das Licht starkbrechende, anscheinend trikline Pyramiden gewonnen, welche bei 90°—91° schmolzen. Die Base siedete sehr hoch, aber unzersetzt. Bei einem Druck von 80 Mm. lag ihr Siedepunkt in der Gegend von 310°.

Analyse:

0,2087 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Base gaben 0,6882 Grm. CO_2 u. 0,1072 Grm. H_2O.

0,3180 Grm. Substanz gaben bei 17° u. 751 Mm. 13,8 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{21}H_{15}N$:	Gefunden:
C	89,65	89,93 %
H	5,35	5,72 „
N	5,00	4,98 „.

Ein Körper von der Zusammensetzung des α-β-Diphenylchinolins und dem Schmelzp. 95°—96° ist von Buddeberg[1]) durch Reduction von o-Nitrobenzyldesoxybenzoïn mit Eisen und Eisessig erhalten worden. Trotz der Schmelzpunktsdifferenz, die noch der Aufklärung bedarf, dürften, so viel sich aus den kurzen Angaben von Buddeberg ersehen lässt, dessen Base und die aus α-β-Diphenylcinchoninsäure darstellbare mit einander identisch sein.

Das von mir erhaltene α-β-Diphenylchinolin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und heissem Methylalkohol, schwerer löslich in letzterem in der Kälte und in Petroleumäther, und ziemlich schwer löslich in heissem Weingeist von 50%, aus dem es beim Erkalten zuerst als milchige Trübung ausfällt, die aber bald in glänzende, wasserklare Prismen übergeht. Es ist eine schwache Base, welche sich in Ueberschüssen verdünnter Mineralsäuren zu Salzen auflöst. Derartige Lösungen zeigen, besonders nach dem Verdünnen mit Wasser, eine intensive, blaue Fluorescenz.

[1]) Ber. 23, 2076.

Eine salzsaure Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft ein Chlorhydrat in dünnen, durchsichtigen, glänzenden, gelblichen Blättchen, welche in Berührung mit reinem Wasser sofort matt werden und Chlorwasserstoff verlieren. Wird jene Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt, so scheidet sich ein dicker, weisser, flockiger Niederschlag ab, der aus heissem, salzsaurem Wasser in feinen, weissen Nadeln krystallisirt. In ähnlicher Weise liefert Zinnchlorür ein gelbliches, nur undeutlich krystallinisches Zinndoppelsalz.

Kaliumdichromat fällt aus schwefelsaurer Lösung der Base in der Kälte ein orangegelbes, flockiges Chromat. Nimmt man die Mischung bei hinreichender Verdünnung in der Hitze vor, so erhält man beim Erkalten nach längerem Stehen mikroskopisch kleine, zu Drusen vereinigte Nadeln oder Prismen.

Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$.

Aus einer heissen, verdünnten Lösung der Base in stark salzsäurehaltigem Wasser krystallisirt nach Zusatz von Platinchlorid beim Abkühlen allmählich ein orangefarbenes Platinsalz aus. Dasselbe ist sehr schwer löslich in heissem Wasser, Alkohol und wässriger Salzsäure, leichter in heissem, Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei.

Analyse:

0,5201 Grm. bei 100°—110° getrocknete Substanz hinterliessen beim Glühen 0,1021 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{21}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	20,05	19,63 %.

Das Pikrat, $C_{21}H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt aus einer Mischung alkoholischer Lösungen von Base und Pikrinsäure nach einiger Zeit in grüngelben Nadeln aus, deren Abscheidung erst nach längerem Stehen beendet ist. Beim Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol wird dasselbe in Form von schweren, einzeln am Boden des Gefässes liegenden grüngelben Prismen gewonnen, die bei 223°—224° anscheinend unzersetzt schmelzen.

Analyse:

0,2174 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrocknetes Pikrat gaben bei 12° u. 758 Mm. 20,4 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{27}H_{18}N_4O_7$:	Gefunden:
N	11,01	11,11 %.

Jodmethylat, $C_{21}H_{15}N.CH_3J$.

Aus einer Lösung von α-β-Diphenylchinolin in überschüssigem Jodmethyl scheiden sich bereits nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Nadeln des Jodmethylates ab. Glatt erfolgt dessen Bildung beim Erhitzen der Mischung im zugeschmolzenen Rohr auf Wasserbadtemperatur. Nach Beendigung der Reaction können dem Produkt überschüssiges Methyljodid, sowie etwa unveränderte Base durch Aether entzogen werden. Der gelbe, krystallinische Rückstand liefert beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser ziemlich grosse, citronen- bis orangegelb gefärbte, oft zu eigenthümlich gezahnten Gebilden aggregirte Nadeln. Das Salz ist krystallwasserfrei. Eine Jodbestimmung bestätigte die Formel.

Analyse:

0,4086 Grm. bei 100°—110° getrocknete Subst. gaben 0,2224 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}NJ$:	Gefunden:
J	29,99	29,77 %.

Bemerkenswerth ist, dass der Niederschlag von Jodsilber erst nach dem Ansäuern der Lösung von Jodid und Silbernitrat mit Salpetersäure eintritt.

Das Jodmethylat ist sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und zwar merkwürdiger Weise, ohne der Lösung, abgesehen von einer bedeutenden blauen Fluorescenz, eine Farbe zu ertheilen. Von absolutem Alkohol wird es mit gelber Farbe aufgenommen und durch Aether daraus in gelben, mikroskopischen Kryställchen gefällt.

Auf Zusatz von Kalilauge scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Jodmethylats ein gelblicher, flockiger Niederschlag ab, der sich beim Stehen mit wässrigem Alkali an der Luft nicht verändert. Wird eine wässrige Lösung des Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt, so resultirt eine klare, stark alkalisch reagirende und stark blau fluorescirende Flüssigkeit, welche beim Abdunsten im Vacuum eine feste, gelblichgraue Masse von wenig charakterisirtem Aeusseren hinterlässt.

Das Jodmethylat schmilzt, rasch erhitzt, bei 231° unter starkem Aufschäumen und glattem Zerfall in Jodmethyl und α-β-Diphenylchinolin. Aus einer etwas grösseren Menge liess

sich auf diese Weise leicht die Base wieder gewinnen. Sie zeigte das oben beschriebene Aeussere, schmolz bei 90°—91° und lieferte ein Pikrat, dessen Schmelzp. bei 223°—224° lag.

Platindoppelsalz des Chlormethylats, $(C_{21}H_{15}N . CH_3Cl)_2PtCl_4$.

Wurde eine wässrige Lösung des Jodmethylats mit Hilfe von Silberoxyd vom Jod befreit, mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt, so fiel ein zunächst blassfleischfarbener Niederschlag aus, der nach einigem Stehen dunkler orangefarben wurde und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ein orangerothes, glänzendes Krystallpulver darstellte, welches wasserfrei war.

Analyse:

0,2298 Grm. bei 100°—110° getrocknetes Salz gaben beim Glühen 0,0452 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{22}H_{18}N . Cl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	19,48	19,67 %.

IV. α-γ-Chinolindicarbonsäure.

Die Vereinigung von Isatinsäure mit Brenztraubensäure gelingt bei Anwendung einer genügend starken Kalilauge bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Die dabei entstehende α-γ-Chinolindicarbonsäure bildet sich in vorzüglicher Ausbeute nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-COOH \\ NH_2 \end{matrix}\right. + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO-COOH \end{matrix} = 2H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} \overset{COOH}{\overset{|}{C}} = CH \\ | \\ N = C-COOH \end{matrix}\right. .$$

Eine Lösung von 5 Grm. Isatin in 50 Ccm. heisser, 33procent. Kalilauge wurde abgekühlt, unter fortgesetzter Kühlung tropfenweise mit 5,25 Grm. Brenztraubensäure versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Bereits nach 3—4 Stunden begann die Abscheidung feiner Nadeln. Nach 48 Stunden war die Lösung in einen steifen Krystallbrei übergegangen. Derselbe wurde über Glaswolle scharf abgesaugt, die zurückgebliebene Salzmasse mit wenig concentrirter Kalilauge und schliesslich mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Auf diese Weise wurde weitaus die Hauptmenge

der gebildeten α-γ-Chinolindicarbonsäure in Form ihres Kaliumsalzes gewonnen. Aus der Mutterlauge konnten bei längerem Stehen noch mehrmals neue, aber geringere Quantitäten desselben nach der beschriebenen Methode isolirt werden. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes schied sich die freie Säure auf Zusatz von verdünnter Salzsäure in Form von feinen, schwach gelb gefärbten Nädelchen ab, welche so gut wie rein waren.

Die α-γ-Chinolindicarbonsäure ist schwer löslich in heissem Eisessig und Amylalkohol, sehr schwer in siedendem Wasser, dem sie eine stark saure Reaction ertheilt, in absolutem Alkohol und Aceton, kaum löslich im Benzol und Aether, und unlöslich in Petroleumäther. Am besten krystallisirt sie aus heissem Wasser und zwar in schwach gelb gefärbten, glänzenden Nadeln, welche rasch erhitzt, bei 245° unter starkem Aufschäumen schmelzen. Es ist mir auch durch lange andauerndes Kochen einer wässrigen Lösung der Säure mit Blutkohle nicht möglich gewesen, die den Krystallen anhaftende Farbe zu entfernen. Selbst durch Zersetzen des rein weissen, mehrmals umkrystallirten Kaliumsalzes wurde immer wieder ein gefärbtes Produkt erhalten, so dass es scheint, als ob die gelbe Farbe der Verbindung eigenthümlich sei. Die Säure ist wasserfrei.

Analyse:

0,2111 Grm. der bei 100°—110° getrockneten Substanz gaben 0,4737 Grm. CO_2 u. 0,0655 Grm. H_2O.

0,2172 Grm. Säure gaben bei 24° u. 748 Mm. 12,9 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{11}H_7NO_4$:	Gefunden:
C	60,81	61,20 %
H	3,23	3,46 „
N	6,47	6,55 „.

Die α-γ-Chinolindicarbonsäure ist bereits von Döbner und Peters[1]) durch Oxydation von α-Cinnamenylcinchoninsäure gewonnen und kurz charakterisirt worden. Die von beiden gemachten Beobachtungen stimmen im Allgemeinen mit den meinigen überein.

Salze.

Die α-γ-Chinolindicarbonsäure ist nicht mehr im Stande, sich mit Mineralsäuren zu vereinigen. Aus einer

[1]) Ber. 22, 3009.

Lösung in heisser verdünnter Salzsäure scheidet sie sich beim Abkühlen völlig chlorfrei aus. Aehnlich verhält sie sich gegen verdünnte Schwefelsäure. Dagegen liefert sie mit Basen wohl charakterisirte und beständige Salze.

Das Kaliumsalz, $C_9H_5N(COOK)_2 + 2^1/_2 H_2O$, wird, wie oben beschrieben, direct aus dem Reactionsgemisch in feinen, weissen Nadeln gewonnen. Dieselben sind im Wasser äusserst leicht, in conc. Kalilauge dagegen und in absolutem Alkohol, selbst siedendem, sehr schwer löslich und werden am besten aus heissem 75 procent. Weingeist umkrystallisirt. Eine Lösung in diesem gesteht beim Erkalten zu einem Brei schneeweisser, langer, seideglänzender Nadeln, welche an der Luft getrocknet, $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten. Dasselbe entweicht zum grössten Theil bei 110°—120°, vollständig aber erst bei ungefähr 170°. Das wasserfreie Salz ist stark hygroskopisch.

Analyse:

0,3119 Grm. lufttr. Salz verloren bei 110°—175° 0,0429 Grm. H_2O.

0,2688 Grm. entwässerte Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1607 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für $C_{11}H_5NO_4K_2 + 2^1/_2 H_2O$:	Gefunden:
H_2O	13,30	13,75 %.
	Berechnet für $C_{11}H_5NO_4K_2$:	Gefunden:
K	26,68	26,84 %.

Ein Natriumsalz lässt sich durch genaues Neutralisiren einer siedenden, wässrigen Lösung der Säure mit Soda erhalten. Es krystallisirt aus Weingeist von 75 % gleichfalls in feinen, weissen Nadeln und ist im Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich.

Eine conc., wässrige Lösung des Kaliumsalzes giebt auf Zusatz von Chlorcalcium sofort einen dicken, weissen Niederschlag. Derselbe fällt aus verdünnten Lösungen erst allmählich aus und ist einmal abgeschieden auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Unter dem Mikroskop erscheint das umkrystallisirte Calciumsalz in feinen Nadeln oder Prismen.

Baryumchlorid scheidet auch aus verdünnten Lösungen sehr bald einen starken, nach kurzer Zeit krystallinisch werdenden Niederschlag ab, der in siedendem Wasser sehr schwer löslich ist.

Kupfersulfat fällt ein auch in kochendem Wasser kaum lösliches, blass-bläulich-grünes Kupfersalz.

Bleiacetat liefert ein weisses, in Wasser gleichfalls unlösliches Bleisalz. Dasselbe löst sich in einem grossen Ueberdes Fällungsmittels. Aus einer derartigen Lösung fällt nach kurzer Zeit von Neuem ein Salz aus.

Aus einer nicht zu stark verdünnten, mit Sublimat versetzten Lösung des Kaliumsalzes krystallisirt nach und nach ein Quecksilbersalz aus, welches unter dem Mikroskop dünne, meist längliche Täfelchen bildet und einmal abgeschieden von kochendem Wasser kaum wieder aufgenommen wird.

Aus einer etwa 10procent. Lösung des Kaliumsalzes setzen sich nach Zusatz von Magnesiumsulfat erst nach tagelangem Stehen langsam matte, zu Warzen vereinigte Kryställchen ab. Dieselben sind in heissem Wasser nur sehr schwer löslich.

Ein Silbersalz entsteht leicht beim Vermischen von Lösungen des Kaliumsalzes und Silbernitrat als gelblich weisser, sehr voluminöser Niederschlag, der durch Erhitzen leichter filtrirbar wird. Das Salz ist auch im feuchten Zustande gegen Licht merkwürdig beständig. Es ist im heissen Wasser sehr schwer löslich und fällt beim Erkalten wieder aus. Im lufttrocknen Zustand enthält es Wasser und zwar merkwürdig fest gebunden, so dass es mir nicht gelang, ohne gleichzeitige Zersetzung ein wasserfreies Salz zu erhalten. Bei der Analyse zweier Präparate, die bei 125°—130° getrocknet waren, wurden für den Silbergehalt Werthe gefunden, die um annähernd 1,5% hinter dem berechneten zurückblieben. Bei 140° begann sich das Salz bereits zu zersetzen.

Spaltung der α-γ-Chinolindicarbonsäure in Kohlensäure und Cinchoninsäure.

Bei der Destillation der α-γ-Chinolindicarbonsäure mit Kalk entstand, wie auch Döbner bereits angiebt, Chinolin.

Erfahrungsgemäss spalten aber Polycarbonsäuren der Pyridin- und Chinolinreihe Carboxylgruppen, welche sich in der α-Stellung befinden, vor anderen besonders leicht ab. Es war deshalb in dem vorliegenden Falle die Möglichkeit gegeben,

von der α-γ-Chinolindicarbonsäure durch vorsichtiges Erhitzen zur Cinchoninsäure zu gelangen.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C(COOH) = CH \\ | \qquad\qquad | \\ N = CCOOH \end{array}\right. = CO_2 + C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C(COOH) = CH \\ | \qquad\qquad | \\ N = CH \end{array}\right. .$$

Der Versuch bestätigte diese Vermuthung.

Je 0,5 Grm. am besten von der durch Fällung des rohen Kaliumsalzes erhaltenen und nicht weiter gereinigten Säure wurden fein pulverisirt und in dünnwandigen Reagensröhren in ein auf 240° vorgeheiztes Oelbad gebracht. Nach wenigen Minuten begann die Masse unter starkem Aufschäumen zu schmelzen. Innerhalb kurzer Zeit wurde alles flüssig und als die Gasentwicklung aufgehört hatte, zumeist wieder fest. Chinolin hatte sich hierbei nur in untergeordneten Mengen gebildet. Die Dauer der Operation wurde, vom Beginn des Schmelzens an gerechnet, nicht über 10 Minuten ausgedehnt. Zur Weiterverarbeitung wurde die braungefärbte Schmelze grob zerkleinert und andauernd mit viel Wasser gekocht, bis alles, abgesehen von einer geringen Menge dunkler Flocken, in Lösung gegangen war. Das von den letzteren ablaufende Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und hinterliess über 50 % vom Gewicht der angewandten Dicarbonsäure als violett bräunliche Masse. Dieselbe wurde zur Reinigung mit der 30fachen Menge siedenden Wassers aufgenommen und nach dem Filtriren anhaltend mit Blutkohle gekocht. Aus dem Filtrat krystallisirten dann lange, feine, weisse Nadeln in grossen Mengen aus, welche bei 250°—251° (uncorr.) schmelzen. Durch nochmaliges Umkrystallisiren änderte sich ihr Schmelzpunkt nicht. Es muss hierbei betont werden, dass auf die Reinigung der Säure mit Kohle besondere Sorgfalt verwendet werden muss, da die unreine Substanz nur sehr schwer und unvollkommen zur Krystallisation zu bringen ist und besonders die färbenden Verunreinigungen immer wieder mit niederreisst.

Die so gewonnene Säure war eine Monocarbonsäure, wie ihre Analyse, sowie die ihres Silbersalzes ergaben. Dass nicht die Chinolin-α-, sondern -γ-carbonsäure, die Cinchoninsäure,

vorlag, bewiesen der Schmelzpunkt [1]) und die Eigenschaften des Kupfersalzes.

Eine wässrige Lösung des Natriumsalzes, welches in der bei der α-Methylcinchoninsäure beschriebenen Weise dargestellt wurde, lieferte, mit Kupfersulfat versetzt, einen zunächst grünen, flockigen Niederschlag, der nach kurzem Schütteln in das für die Cinchoninsäure charakteristische, dunkelveilchenblaue, auch in heissem Wasser fast unlösliche Kupfersalz überging.

Krystallwasserbestimmungen der Säure lieferten nur annähernd stimmende Zahlen, was seinen Grund darin findet, dass dieselbe an der Luft leicht verwittert, eine Beobachtung, die sich mit denen von Skraup [2]) deckt.

Analysen:

1. 0,1167 Grm. wasserfreie Substanz lieferten 0,2960 Grm. CO_2.

2. 0,1542 Grm. entwässerte Säure gaben 0,3894 Grm. CO_2 und 0,0572 Grm. H_2O.

0,2026 Grm. Substanz gaben bei 8,5° u. 758 Mm. 13,8 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	69,34	69,17	68,87 %	—
H	4,05	—	4,13 „	—
N	8,12	—	—	8,19 %.

Silbersalz, $C_9H_6N.COOAg$.

Dieses wurde in üblicher Weise gewonnen. Es krystallisirte aus siedendem Wasser schwer bei sehr langem Stehen in kleinen Wärzchen. Eine Silberbestimmung des gut ausgewaschenen und bei 100°—110° getrockneten Salzes bestätigte die Formel.

Analyse:

0,3318 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,1284 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_6NO_2Ag$:	Gefunden:
Ag	38,55	38,70 %.

Im Verlaufe des oben beschriebenen Schmelzprocesses machte sich gleichzeitig eine lebhafte Sublimation bemerkbar. Das sich an höher gelegenen Stellen der Reagensgläser absetzende Sublimat bestand aus langen, weissen Aggregaten von

[1]) Betreffs des Schmelzpunktes der Cinchoninsäure vergl. auch Skraup, Ann. Chem. 201, 301.

[2]) Ann. Chem. 201, 303.

Nadeln. Dieselben schmolzen bei 250°—251°, liessen sich in ein sehr leicht in absolutem Alkohol lösliches Natriumsalz und weiterhin in ein veilchenblaues Kupfersalz überführen. Sie bestanden also nicht aus unverändert sublimirter α-γ-Chinolindicarbonsäure[1]), sondern ebenfalls aus Cinchoninsäure.

V. Isatinsäure und Methyläthylketon.

Wie im Allgemeinen dann, wenn die zweite Componente in der hier zu Grunde liegenden Reactionsgleichung nach der allgemeinen Formel:

$$RCH_2COCH_2R_I$$

zusammengesetzt ist, und R und R_I verschieden sind, die Möglichkeit zur Entstehung zweier Cinchoninsäurederivate gegeben ist, so ist dies auch bei dem Methyläthylketon der Fall:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-COOH\\NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH_3\\|\\COCH_2CH_3\end{matrix} = 2H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(COOH)=CH\\ \quad\quad |\\N=CCH_2CH_3\end{matrix}\right.,$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-COOH\\NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH_2CH_3\\|\\COCH_3\end{matrix} = 2H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(COOH)=C.CH_3\\ \quad\quad |\\N=C.CH_3\end{matrix}\right..$$

Nach der ersten Gleichung würde die bereits bekannte α-Aethylcinchoninsäure[2]), nach der zweiten ein neues Produkt, die α-β-Dimethylcinchoninsäure zu erwarten sein.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine Lösung von 10 Grm. Isatin, 150 Ccm. Wasser, 70 Ccm. einer Natronlauge von 30% und 15 Grm. Methyläthylketon in derselben Weise erhitzt und verarbeitet, wie dies oben bei der α-Methylcinchoninsäure angegeben ist. Die hierbei gewonnene Rohsäure wurde mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt und lieferte dann silberglänzende Blättchen, welche oberhalb 310° unter Zersetzung schmolzen, nachdem sie bereits gegen 300° stark zusammengesintert waren und eine graue Farbe angenommen hatten. Die resultirende Säure ist demnach verschieden von der α-Aethylcinchoninsäure, deren Schmelzpunkt bei 173° liegt,

[1]) Ber. 22, 3011.

[2]) Ann. Chem. 242, 270.

und die Reaction zum Mindesten vorwiegend im Sinne der zweiten der obigen Gleichungen verlaufen, entsprechend den Beobachtungen von Eliasberg und Friedländer[1]) beim o-Amidobenzaldehyd.

Eine genauere Untersuchung der α-β-Dimethylcinchoninsäure muss späteren Arbeiten vorbehalten bleiben. Hier mag nur noch der Beweis folgen, dass aus ihr in der That α-β-Dimethylchinolin gewonnen werden kann.

Etwa 3 Grm. der einmal aus Wasser umkrystallisirten Säure wurden mit ca. 12 Grm. gelöschtem Kalk gemischt und aus einer Verbrennungsröhre destillirt. Das erhaltene Oel wurde durch Lösen in Salzsäure, Fällen mit Natronlauge, Ausäthern, Trocknen mit Stangenkali und Destillation gereinigt. Das zwischen 254° und 261° übergegangene Destillat erstarrte beim Abkühlen zum grossen Theile. Die abgeschiedenen Krystalle wurden scharf abgepresst, zweimal aus Aether umkrystallisirt und dabei in farblose, zum Theil grosse Prismen übergeführt, welche bei 68°—69° schmolzen.

Die Base lieferte ein Pikrat, welches nach dem Umkrystallisiren aus viel Alkohol unter dem Mikroskop kleine, eigenthümlich verwachsene Nädelchen darstellte und bei 229° schmolz.

Ihr Platinsalz, $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, fiel aus der salzsauren Lösung durch Platinchlorid als fleischfarbener Niederschlag aus und konnte durch Umkrystallisiren aus heissem, salzsaurem Wasser in glänzenden, orangegelben, oft ziemlich grossen Nadeln erhalten werden. Die obige Formel wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse:

0,2982 Grm. lufttr. Salz gaben bei 125°—130° 0,0147 Grm. H_2O ab.
0,2785 Grm. entwässerte Subst. hinterliessen b. Glühen 0,0748 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2	4,74	5,01 %.

	Berechnet für $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	26,92	26,86 %.

Hiernach ist die Base identisch mit dem von Rohde[2]) beschriebenen α-β-Dimethylchinolin.

---

[1]) Ber. 25, 1754. [2]) Das. 20, 1912; 22, 269.

VI. Isatinsäure und Acetessigester.

Auch hier ergeben sich gemäss der Constitution des Acetessigesters für den Verlauf der Reaction zwei Möglichkeiten:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-COOH \\ NH_2 \end{matrix}\right. + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COCH_2COOH \end{matrix} = 2H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(COOH) = CH \\ | \\ N = CCH_2COOH \end{matrix}\right. ,$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-COOH \\ NH_2 \end{matrix}\right. + \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ COCH_3 \end{matrix} = 2H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(COOH) = C.COOH \\ | \\ N = C.CH_3 \end{matrix}\right. .$$

Der zweite Fall würde im Einklang stehen mit den Beobachtungen von Friedländer und Göhring[1]) beim o-Amidobenzaldehyd und dürfte mit Wahrscheinlichkeit dem Verlaufe der Reaction unter den folgenden Bedingungen entsprechen.

2,5 Grm. Isatin wurden in 20 Ccm. einer 33procent. Kalilauge heiss gelöst und die erhaltene Lösung mit 5 Grm. Acetessigester versetzt. Nach 48 Stunden hatte sich eine ziemlich beträchtliche Menge grosser, prismatischer Krystalle ausgeschieden, welche aus der Flüssigkeit entfernt und zunächst mit conc. Kalilauge, dann mit absolutem Alkohol abgewaschen wurden. Nach weiteren 48 Stunden lieferte die Mutterlauge eine neue Portion derselben Substanz. Da der Acetessigester durch die starke Alkalilauge verseift wird, so kommt bei der Reaction die freie Acetessigsäure zur Wirkung, die dabei erhaltene Verbindung stellt das Dikaliumsalz einer Chinaldindicarbonsäure dar. Aus einer wässrigen Lösung desselben wird beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die freie Säure in weissen, mikroskopischen Nädelchen von einheitlichem Aussehen gefällt. Dieselben lassen sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in grösserer Form erhalten und besitzen die Zusammensetzung: $C_{10}H_7N.(COOH)_2 + H_2O$.

Analyse:

0,1766 Grm. im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,3720 Grm. CO_2 u. 0,0761 Grm. H_2O.

0,2003 Grm. Säure gaben bei 8° u. 747 Mm. 9,7 Ccm. N.

---

[1]) Ber. 16, 1836.

	Berechnet für $C_{12}H_9NO_4 + H_2O$:	Gefunden:
C	57,81	57,45 %
H	4,43	4,80 „
N	5,64	5,75 „.

Die Chinaldindicarbonsäure ist in kochendem Wasser sehr schwer, in kaltem noch weniger löslich. Ihr Krystallwasser verliert sie weder an der Luft, noch im Exsiccator über Schwefelsäure. Sie schmilzt langsam erhitzt bei 236°—237° bei rascher Steigerung der Temperatur weniger glatt gegen 245° unter verhältnissmässig schwacher Gasentwicklung. Beim Erwärmen über 100° verliert sie Wasser, dessen Quantität beim langsamen Steigern der Temperatur zunimmt und schon bei 125°—130° mehr als die auf 1 Mol. berechnete Menge beträgt. Bei 150° tritt bereits Zersetzung ein und der Geruch nach Chinaldin auf.

Ist die Gewichtsabnahme der Säure beim Erwärmen nicht zum Theil auf das Entweichen von Kohlensäure zurückzuführen, wogegen die niedrige Temperatur spricht, so deutet dieselbe auf eine Neigung zur Bildung eines Anhydrids hin. Diese würde ihre Erklärung in der durch die zweite der obigen Formeln ausgedrückten Constitution finden.

Silbersalz, $C_{10}H_7N(COOAg)_2$.

Wurde eine schwach alkalisch reagirende Lösung der Säure in Ammoniak mit Silbernitrat versetzt, so fiel ein voluminöser, weisser Niederschlag aus, der nach kurzer Zeit schwerer und dichter wurde. Derselbe war in heissem Wasser schwer, aber nicht unlöslich.

Das Silbersalz enthielt im lufttrocknen Zustande Wasser, welches ohne gleichzeitige Zersetzung des Salzes, die bereits bei 140°—145° begann, nicht vollkommen ausgetrieben werden konnte. Dem entsprechend fiel bei zwei Analysen der Silbergehalt um etwa $^1/_2$ % zu gering aus.

Analyse:

1. 0,3375 Grm. bei 130°—135° getrockn. Salz gaben 0,1618 Grm. Ag.
2. 0,2876 Grm. Substanz lieferten unter denselben Umständen 0,1380 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_7N(COOAg)_2$:	Gefunden: 1.	2.
A	48,52	47,98	47,94 %.

Auf eine ausführlichere Untersuchung der Säure musste verzichtet werden.

VII. p-α-Dimethylcinchoninsäure.

Um die Reactionsfähigkeit der p-Methylisatinsäure zu erproben, wurde eine kleine Menge derselben in alkalischer Lösung mit Aceton erwärmt.

Dabei entstand leicht und glatt die erwartete p-α-Dimethylcinchoninsäure nach der Gleichung:

$$CH_3\text{-}C_6H_3(CO\text{-}COOH)(NH_2) + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 = 2\,H_2O + CH_3\text{-}C_6H_3\begin{cases} C(COOH) = CH \\ N = C\cdot CH_3 \end{cases}.$$

Die Darstellung und Reinigung der Säure erfolgten genau in derselben Weise, wie die der α-Methylcinchoninsäure.

Die reine Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, silberglänzenden Blättchen, welche bei 261° unter Zersetzung schmelzen. Sie gleicht in ihren Löslichkeitsverhältnissen und sonstigen Eigenschaften durchaus der α-Methylcinchoninsäure. Zum Unterschied von dieser enthält sie kein Krystallwasser.

Analyse:

0,1768 Grm. Säure gaben bei der Verbrennung 0,4655 Grm. CO_2 u. 0,0870 Grm. H_2O.

0,2028 Grm. Substanz lieferten bei 21,5° u. 754 Mm. 12,8 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_2$:	Gefunden:
C	71,62	72,01 %
H	5,48	5,50 „
N	6,99	7,11 „.

Salze.

Die p-α-Dimethylcinchoninsäure ist zugleich Base und Säure. Sie bildet mit verdünnter Salzsäure leicht ein Chlorhydrat, welches beim Verdunsten seiner salzsauren Lösung in langen, spröden Spiessen hinterbleibt.

Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{11}NO_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Eine heisse, mit Platinchlorid versetzte Lösung der Dimethylcinchoninsäure in der etwa 100fachen Menge verdünnter Salzsäure erstarrt beim Abkühlen zu einem Brei feiner, fleischfarbener Nadeln. Dieselben werden durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure gereinigt und zwischen Papier getrocknet. Das Platinsalz ist in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in Nadeln wieder aus. Es schmilzt bei 243°—244° unter totaler Zersetzung. Lufttrocken enthält es 2 Mol. Krystallwasser.

Von diesen entweichen $1^1/_2$ Mol. leicht bei 100°—110°, der Rest erst bei 125°.

Analyse:

0,5005 Grm. lufttr. Salz verloren bei 100°—130° 0,0212 Grm. H_2O.
0,4793 Grm. entwässertes Salz hinterliessen b. Glühen 0,1131 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{12}H_{11}NO_2.HCl)_2PtCl_4+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,25	4,24 %.
	Berechnet für $(C_{12}H_{11}NO_2.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	24,00	23,60 %.

Ein Natriumsalz lässt sich in derselben Weise gewinnen, wie das der α-Methylcinchoninsäure. Es ist wie dieses in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und wird aus seiner wässrigen Lösung durch Kochsalz, aus seiner alkoholischen durch viel Aether gefällt.

Gegen Reagentien verhält es sich genau wie das α-methylcinchoninsaure Natrium. Einen bemerkenswerthen Unterschied zeigt nur das durch Fällung mit Sublimat erhaltene Quecksilbersalz, welches in heissem Wasser sehr viel schwerer löslich ist, als das der niederen Homologen und viel weniger leicht und reichlich krystallisirt.

Silbersalz, $C_{12}H_{10}NO_2Ag$.

Auf Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des Natriumsalzes fällt das Silbersalz als starker, weisser Niederschlag aus. Die Fällung wird auch hier am besten bei mässiger Wärme vorgenommen, um das Salz in einigermassen gut filtrirbarer Form zu erhalten. Dasselbe ist in siedendem Wasser sehr schwer löslich. Geringe Mengen lassen sich daraus in Form

mikroskopischer Nädelchen krystallisirt erhalten, während bei einem Versuche, grössere Quantitäten umzukrystallisiren, sehr schnell unter Bräunung Zersetzung eintrat. Das lufttrockne Salz scheint Wasser zu enthalten.

Analyse:

0,3795 Grm. bei 100°—110° getrocknetes Salz hinterliessen beim Glühen 0,1319 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}NO_2Ag$:	Gefunden:
Ag	35,04	34,76 %.

Bei der Destillation mit Kalk lieferte die p-α-Dimethylcinchoninsäure ein öliges Destillat, welches nach der Destillation mit Wasserdampf mit Aether aufgenommen und mit Stangenkali getrocknet wurde. Aus dem verdunstenden Lösungsmittel schieden sich dann weisse Nadeln von eigenthümlich pfeffermünzähnlichem Geruche aus, welche bei 57° schmolzen und ohne Zweifel mit dem von Döbner und Miller[1]) und Jacobsen und Reimer[2]) dargestellten p-Methylchinaldin identisch waren. Zu einer genaueren Untersuchung reichte die geringe Menge nicht aus.

Die obige Untersuchung wurde z. Thl. schon i. J. 1885 in Leipzig ausgeführt, aber erst 1892 im Privatlaboratorium des Herrn Prof. E. von Meyer wieder aufgenommen und zu Ende geführt.

[1]) Ber. 16, 2470. [2]) Das. S. 2608.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXXI. Ueber die Alkylate des Papaverins;

von

Ad. Claus und **O. Kassner.**[1])

Wie in meiner letzten Veröffentlichung[2]) über diesen Gegenstand bereits angegeben ist, gelingt es ohne Schwierigkeit, die aus dem Papaverinbromäthylat bei der Umsetzung mit einem Ueberschuss von Alkali entstehende, in Aether lösliche, gelbe Aethylidenbase in die in Wasser lösliche Aethyloxydhydratbase überzuführen, wenn man nach der Entfernung einer jeden Spur freien Alkalis die gelbe ätherische Lösung der ersteren mit Wasser ausschüttelt. So leicht es also ist, auf diese Weise eine wässrige Lösung des quaternären Ammoniumhydroxyds, und zwar ganz rein, farblos zu erhalten, so schwierig erscheint es, dasselbe in fester Form krystallisirt aus dieser Lösung zu isoliren, da beim Eindunsten derselben auch zugleich mit Vorliebe die Zurückverwandlung des Aethylhydroxyds in die Aethylidenbase erfolgt. Hat daher die von mir damals geäusserte Hoffnung, es möchten sich, um die Beziehungen dieser beiden Arten von Ammoniumbasen analytisch ein für allemal festzustellen, gerade diese Aethylabkömmlinge des Papaverins in hervorragendem Grade eignen, nicht so einfach und ohne Weiteres ihre Erfüllung finden können; so haben andererseits unsere, auf Grund der früheren Beobachtungen wieder aufgenommenen Untersuchungen immerhin doch vollkommen ihren Zweck erreicht, insofern es uns gelungen ist, mittelst der entsprechenden Derivate gewisser anderer Alkylate des Papaverins zweifellos den analytischen Beweis für die Zusammensetzung der beiden Klassen von quaternären Ammoniumbasen indirect sowohl wie direct zu führen.

---

[1]) Oskar Kassner, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1895.

[2]) Dies. Journ. [2] 47, 325 ff.

In dieser Beziehung waren es vor Allem drei Beobachtungen, welche bei der Wiederaufnahme unserer Versuche für das Studium der Verseifung der Papaverinalkylate durch Alkalien sich als maassgebend herausstellten:

I. Erstens nämlich fand sich, als wir, wie schon früher angekündigt, die Alkali-Verseifung unter verschiedenen Umständen auch auf verschiedene Alkylate zur Anwendung brachten, dass dieselben je nach der in ihnen enthaltenen Alkylreste recht verschieden reagiren, und dass namentlich betreffs der Beständigkeit der einzelnen Ammoniumoxydhydrate und dem entsprechend auch betreffs der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, mit der sie sich bilden, wesentlich die Zusammensetzung des betreffenden Alkylrestes maassgebend erscheint.

II. Sodann ergab sich zweitens, dass man die Ammoniumhydroxyde, auch ohne erst ihre reine, wässrige Lösung in der beschriebenen Weise darzustellen, sogar weit bequemer und sicherer im krystallisirten Zustand gewinnen kann, wenn man zur Verseifung nur die berechnete Menge oder vielmehr einen möglichst geringen Ueberschuss von Alkali anwendet, die erhaltene und von der Reactionsmasse sorgfältig getrennte ätherische Lösung der Alkylidenbase mit recht wenig Wasser (jedenfalls auch bis zur Entfernung alles freien Alkalis) durchschüttelt und sodann die feuchte ätherische Lösung mit einer grösseren Menge absolut trocknen und auch alkoholfreien Aethers versetzt. Es krystallisiren nach kurzer Zeit farblose Nadeln des in der wasserhaltigen Aetherlösung gebildeten Ammoniumhydroxydes aus, die durch den wasserfreien Aether zur Ausscheidung gebracht werden.

III. Drittens endlich stellte sich die interessante Thatsache heraus, dass unter der Einwirkung von bestimmt verdünntem Alkohol die Alkylidenbasen (doch auch wieder die Abwesenheit jeder Spur von Alkali vorausgesetzt) anstatt Wasser direct Alkohol aufnehmen und in die Aethoxy-Alkylate übergehen, in Verbindungen, die, in Aether unlöslich, auf Zusatz einer genügenden Menge wasserfreien Aethers gleichfalls in Form farbloser Krystalle ausgefällt werden. — Durch freies Alkali werden auch diese alkoholatartigen Verbindungen sofort zersetzt, indem wieder die Alkylidenbasen zurückgebildet werden.

Ist dem, was in der letzten Mittheilung a. a. O. S. 526 über die Verseifung des Papaverinbromäthylats durch wässrige Natronlauge in der Kälte angegeben ist, zunächst nichts weiter hinzuzufügen, so gilt das Gleiche im Allgemeinen auch für dieselbe Reaction des Jodmethylats; krystallisirt erhält man die Aethylidenbase ebenso wenig wie die Methylenbase, sie bilden beide gelbe bis röthliche Oele, die, wenn sie nach langem Stehen fest zu werden scheinen, diese Veränderung einer Verharzung oder der Aufnahme von Staub oder dergl. zu verdanken haben. Sind diese Oele ganz frei von anhaftendem Alkali, so lösen sie sich in Wasser und liefern dabei, ebenso wie ihre ätherischen Lösungen beim Schütteln mit Wasser, farblose, alkalisch reagirende Lösungen der Ammoniumhydroxyde. Geht diese Bildung der farblosen Lösung aber für die Methylverbindung entschieden leichter und schneller wie für die Aethylverbindung vor sich, so beruht das offenbar doch nur darauf, dass die Methylhydroxydbase leichter löslich in Wasser ist, und nicht etwa, wie wir anfangs hofften, darauf, dass sie leichter gebildet würde und demgemäss auch beständiger und also auch besser im krystallisirten Zustand zu isoliren wäre. — In letzter Hinsicht trifft sogar das Gegentheil zu, insofern beim Eindunsten der wässrigen Lösungen der Methylhydroxydbase regelmässig schon, ehe noch die wässrige Flüssigkeit ganz verschwunden ist, die Abscheidung gelben Oels der Methylenbase in Erscheinung tritt.

Ein wesentlich anderes Verhalten, wie das beschriebene, zeigt das Chlorbenzylat des Papaverins bei der Verseifung mittelst Natronlauge; denn während auch in concentrirteren Lösungen des Jodmethylates, wie des Bromäthylats ein bleibender, beim Schütteln nicht mehr zur farblosen Lösung verschwindender Niederschlag der gelben, klumpig sich ausscheidenden Alkylidenbasen erst dann zu constatiren ist, wenn ein Ueberschuss von Alkali zugesetzt ist, gestaltet sich der Vorgang bei der Verseifung des Chlorbenzylats ganz anders. Auch in ganz verdünnten Lösungen dieses Alkylates wird schon durch die ersten Tropfen Natronlauge eine beim Schütteln sich nicht mehr leicht lösende, gelbe Ausscheidung erzeugt, die

auch, wenn noch lange nicht das zur Zersetzung des Chlorbenzylats nöthige Alkali zugegeben ist, nicht mehr verschwindet, sondern als sich zu Boden setzender, krystallinischer, aus feinen Schüppchen bestehender Niederschlag ungelöst bleibt.

Dieser Niederschlag ist, wie die unten aufgeführte Analyse ergiebt, und wie auch sein allgemeines Verhalten beweist, nichts anderes als das

Benzyliden-Papaverinium, $C_{20}H_{21}O_4 \equiv N = CH-C_6H_5$,

zeigt allerdings von den einfacheren Alkylidenbasen in mancher Hinsicht bemerkenswerth abweichende Eigenschaften.

In Aether löst sich die Benzylidenbase mässig leicht auf und hinterbleibt aus dieser Lösung beim raschen Eindunsten auch wieder im Wesentlichen unverändert in Form kleiner Kryställchen. Von Wasser dagegen wird die Base, auch wenn sie keine Spur anhängendes Alkali enthält, nur in auffallend geringer Menge aufgelöst zu einer farblosen, deutlich alkalisch reagirenden Lösung, in welcher unzweifelhaft die

Papaverinbenzylhydroxyd-Base,

$$C_{20}H_{21}O_4 \equiv N \begin{cases} OH \\ CH_2-C_6H_5 \end{cases},$$

enthalten ist. Das geht unwiderleglich daraus hervor, dass aus dieser wässrigen Lösung einerseits auf Zusatz von einem Tropfen Natronlauge wieder der gelbe, krystallinische Niederschlag der bei 130° etwa schmelzenden Benzylidenbase entsteht und andererseits beim Eindampfen der mit Salzsäure neutralisirten Lösung direct die charakteristischen Krystalle des Papaverinchlorbenzylats erhalten werden. — Dass also auch das Benzyliden-Papaverinium mit Wasser sich direct zu dem Benzylpapaveriniumhydroxyd vereinigt, kann keinem Zweifel unterliegen, allein diese Reaction erfolgt so spärlich und so schwer, dass sie im Vergleich zu der Leichtigkeit, mit der z. B. Methylen-Papaverinium sich in Wasser löst und in das entsprechende Ammoniumhydroxyd übergeht, den vermittelnden Uebergang zu solchen Alkyliden-Ammoniumbasen repräsentiren dürfte, die überhaupt nicht in das zugehörige Ammoniumhydroxyd übergehen zu können scheinen. — Behandelt man übrigens die ätherische Lösung der Benzyliden-

base nach II, indem man sie mit etwas Wasser gut durchschüttelt und sodann die feuchte ätherische Lösung mit einer grösseren Menge absoluten Aethers versetzt, so kann man auch das Papaverinbenzyloxydhydrat in kleinen, farblosen Kryställchen zur Abscheidung kommen sehen, natürlich immer jedoch nur in so minutiösen Pröbchen, dass an eine weitere Untersuchung dieser Verbindung, deren Beständigkeit zudem auch noch eine sehr geringe zu sein scheint, nicht zu denken ist.

Dagegen haben wir das Benzylidenpapaverinium einer etwas eingehenderen Untersuchung unterzogen und dabei zunächst eine interessante Reaction beobachtet, durch welche sich diese Benzylidenverbindung wieder von den analogen Alkylidenbasen, soweit denselben bisher näher getreten ist, in ganz charakteristischer Weise unterscheidet. — Als wir nämlich die direct durch Fällen mit Natron erhaltene Benzylidenbase nach gehörigem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen zu ihrer weiteren Reinigung in Aether unter Zusatz von gewöhnlichem Alkohol gelöst hatten, und diese Lösung nun zum langsamen Eindunsten behufs event. besserer Krystallbildung stehen liessen, da krystallisirten nach einigen Tagen zwischen den sich ausscheidenden gelben Krystallblättchen lange, farblose, seideglänzende Nadeln aus, während sich zugleich ein äusserst feiner, etwa an Geranium erinnernder Geruch entwickelte. — Da die farblosen Krystalle sich nicht (wie es die gelben Blättchen mit Leichtigkeit thun) in verdünnter Salzsäure, auch nicht beim Erwärmen, lösen, also den Charakter einer Base nicht mehr zeigen, so drängt sich der Gedanke auf, dass ihre Entstehung mit einer tiefergehenden, an der Luft erfolgten, also wohl auf Oxydation beruhenden Zersetzung in Zusammenhang stehen möchte, und es handelte sich daher zunächst darum, festzustellen, ob, resp. wie sich beim Umkrystallisiren der Benzylidenbase diese unerwünschte Nebenreaction vermeiden lässt. — Das gelingt nun in der That sehr leicht, wenn man die Krystallisation nicht durch langsames Eindunsten der alkoholisch-ätherischen Lösung an der Luft vor sich gehen lässt, sondern durch Abkühlen einer heissgesättigten Lösung hervorruft. Und zwar verfährt man in diesem Falle zweckmässig so, dass man in einem Kölbchen die Substanz mit siedendem, absolutem Alkohol übergiesst, sodann die durch gehöriges

Schütteln erhaltene Lösung heiss filtrirt und in einem bedeckten Gefäss durch Abkühlen zum Krystallisiren bringt. Unter diesen Umständen, das heisst bei möglichstem Abschluss der Luft und bei Vermeidung von Aether, dessen Anwendung die Oxydation offenbar befördert, erhält man die Base unverändert umkrystallisirt und rein in Form kleiner, goldgelber Blättchen, welche bei 130° schmelzen, nachdem sie bereits gegen 125° eine braune Färbung anzunehmen begonnen haben. Uebrigens verlieren diese Krystalle auch beim Aufbewahren mit der Zeit ihren Glanz und erscheinen dann als ein röthlichgraues Pulver, das im übrigen alle Eigenschaften des reinen Präparates zeigt.

Die in der beschriebenen Weise frisch bereitete Base löst sich mässig leicht in Aether, leicht und vollkommen dagegen in verdünnter Salzsäure auf und aus der letzteren Lösung erhält man beim Eindunsten reines Papaverinchlorbenzylat in den glänzenden, prismatischen, wasserhaltigen Krystallen, die beim Aufbewahren, ohne ihre Form zu verlieren, undurchsichtig werden, indem sie unter Verlust ihres Wassergehalts verwittern.

Die mit den frisch bereiteten Krystallen der Base nach Trocknen derselben im Exsiccator ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende, genau auf die Formel des Benzylidenpapaveriniums stimmende Zahlen.

	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4 = C_7H_6$:	Gefunden:
C	75,52	75,30 %
H	6,29	6,18 „

Zersetzungsprodukt aus der Benzylidenbase.

Was die oben[1]) erwähnten farblosen Krystallnadeln anbetrifft, welche zum ersten Mal beim langsamen Eindunsten einer ätherisch-alkoholischen Lösung des Benzylidenpapaveriniums, offenbar als ein Oxydationsprodukt, erhalten wurden, so werden dieselben am einfachsten in der Art gereinigt, dass man sie zuerst durch wiederholtes Behandeln mit verdünnter Salzsäure von aller noch anhängenden Base befreit und sie

[1]) Vergl. S. 325.

dann aus Weingeist umkrystallisirt. Wenn man ihre Lösung in heissem Alkohol tropfenweise mit so viel Wasser verdünnt, dass eben eine bleibende Trübung entsteht, dann erhält man lange, farblose, seideglänzende, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche bei 165° schmelzen.

Dass bei der Entstehung dieses Zersetzungsproduktes die Gegenwart des Alkohols keine Rolle spielt und auch der Aether event. nur indirect durch Ozonbildung von Einfluss ist, folgert sich unmittelbar daraus, dass man dieselbe Reaction auch erhält, wenn man eine wässrige Lösung von Papaverinchlorbenzylat mit Natronlauge fällt und die entstandene breiartige Masse, den gelben Niederschlag in der alkalischen Flüssigkeit, unter öfterem Durchschütteln mit Luft mehrere Tage sich selbst überlässt. Auch hier entwickelt sich der angenehme, an Geranium erinnernde Geruch, und wenn man den mehr oder weniger hell gewordenen Niederschlag in der beschriebenen Weise reinigt, so erhält man, auf diesem Wege vielleicht am einfachsten und bequemsten, dasselbe Zersetzungsprodukt in den schönen, farblosen Krystallnadeln, die sich durch ihren Schmelzp. 165° und durch ihre Indifferenz gegen verdünnte Säuren auszeichnen.

Allen früheren Angaben nach hat dieses Oxydationsprodukt den Hauptbestandtheil derjenigen Präparate ausgemacht, welche einerseits von Stransky[1]) als Benzylpapaveriniumoxyd, andererseits von Goldschmied[2]) als Benzylpapaveraldinammoniumhydroxyd beschrieben worden sind. Allerdings weichen die analytischen Resultate, welche Dr. Kassner bei der Untersuchung dieser Verbindung erhalten hat, wesentlich von den Angaben Stransky's und Goldschmied's (a. a. O.), die übrigens auch unter einander bedeutend differiren, ab. Das versteht sich jedoch leicht, eigentlich ganz von selbst, da die genannten Wiener Chemiker — wie ich das auch schon früher nachgewiesen habe — jedenfalls so unreines Material unter Händen hatten, dass sie aus ihren Präparaten (farblosen Nadeln) durch Behandeln mit Salzsäure nicht unbeträchtliche Mengen von Base ausziehen konnten.

---

[1]) Wien. Mon. 9, 756: Farblose Nadeln, bei 165° schmelzend.

[2]) Das. S. 338: Farblose, biegsame Nadeln, bei 153°—154° schmelzend. Auch der Geruch nach Geranium ist hier angeführt.

Nach den von Dr. Kassner ausgeführten Elementaranalysen berechnet sich für die beschriebene Verbindung etwa die Formel: $C_{14}H_{15}NO_3$.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C	68,6	68,7	68,8 %
H	6,1	6,4	6,5 „
N	5,7	5,6	5,9 „.

Und wenn auch die in Naphtalin als Lösungsmittel ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in vorzüglicher Uebereinstimmung mit dieser Formel das Molekulargewicht = 255 finden liess, während die Atomsumme = 245 ist, so möchten wir doch diese Angaben zunächst noch unter Vorbehalt machen.

Da übrigens hiernach die beschriebene Verbindung nur als ein Spaltungsprodukt erscheint, das aus dieser Oxydation des Benzylidenpapaveriniums hervorgeht, so hat Hr. Weiske, speciell um das andere, resp. die anderen Produkte festzustellen, die Untersuchungen, nun auch mit Anwendung anderer Oxydationsmittel ausser Luft, wieder aufgenommen und dabei hoffen wir zugleich zu weiteren Aufschlüssen über die Natur und Zusammensetzung der beschriebenen Substanz zu gelangen.

In bestimmter Hinsicht wieder ein anderes Verhalten bei der Verseifung mit Alkalien zeigen die Propylate. Versetzt man eine wässrige Lösung z. B. von Papaverinbrompropylat[1]) mit conc. Natronlauge, so entsteht allerdings, wie beim Bromäthylat etc., ein gelber, klumpiger, in Aether vollkommen löslicher Niederschlag der Propylidenbase. Wendet man aber zur Zersetzung verdünnte Natronlauge an, so färbt sich die Lösung nur gelb und erst beim Erwärmen scheidet

[1]) Diese Verbindung wird erhalten durch 10—12 stündiges Erhitzen von Papaverin mit n-Propylbromid im Rohr auf 120°. — Der nach beendigter Reaction durchweg krystallinische Röhreninhalt, der meist bräunliche Stellen zeigt, wird in der gewöhnlichen Weise gereinigt und liefert dann beim Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol, event. nach dem Entfärben mit Thierkohle, das Brompropylat in prachtvollen bernsteingelben, prismatischen Krystallen, deren krystallographische Bestimmung noch aussteht.

sich ein in der Farbe an Arsentrisulfid erinnernder Niederschlag aus, der sich beim Erkalten wiederum löst, d. h. vorausgesetzt, dass nicht ein Ueberhitzen stattgefunden hat; dann bleibt freilich ein mehr bräunliches, verharztes Produkt ungelöst, das an die früher von Hüetlin und Stransky erhaltenen Substanzen erinnert.

Geht aus dem Gesagten schon hervor, dass die aus dem Brompropylat entstehende Base leichter in wässrige Lösung geht, sei es als Propyliden-, sei es als Propylhydroxyd-Base; jedenfalls war unsere darauf gegründete Erwartung gerechtfertigt, in diesen Derivaten des Propylates ein passendes Material gefunden zu haben, um an ihm die Reaction beim Uebergang der einen (ätherlöslichen) in die andere Base analytisch feststellen zu können. — Dass wir uns zunächst damit begnügt haben, diesen analytischen Nachweis hier gewissermassen nur indirect zu liefern, d. h. ohne die beiden Basen, als solche isolirt, direct zur Elementaranalyse zu bringen, das hat seinen Grund wesentlich darin, dass wir hofften, ein weiteres, bequemer zu beschaffendes Material auffinden zu können, das sich zur Erreichung des gesteckten Zieles wohl noch besser eignen möchte.

Propyliden-Papaverinium,

$$C_{20}H_{21}O_4 \equiv N = CH - CH_2 - CH_3.$$

In der gewöhnlichen Weise durch Fällen eines Propylates mit Alkali, Ausschütteln mit Aether, Auswaschen der ätherischen Lösung mit wenig Wasser und Trocknen derselben mit Chlorcalcium dargestellt, hinterbleibt diese Base beim Eindunsten der ätherischen Lösung als ein bräunlich gelbes Oel, das auf keine Weise krystallinisch erhalten werden kann. — Wie in Aether so löst sich die Base auch in absolutem Alkohol mit gelber Farbe und hinterbleibt auch beim Eindampfen dieser Lösung wieder als gelbes Oel. Setzt man der gelben alkoholischen Lösung, am besten unter Erwärmen, tropfenweise Wasser zu, so verliert die gelbe Lösung unter Annahme alkalischer Reaction immer mehr ihre Farbe; die nach Zusatz einer bestimmten Menge Wasser farblos gewordene Lösung verliert dann nach einiger Zeit auch ihre alkalische Reaction

wieder und liefert nun beim Erkalten kleine, farblose, diamantglänzende Kryställchen einer neuen Verbindung, die weiter unten als das Aethylalkoholat der Propylammoniumbase definirt ist.

Um die Molekularzusammensetzung der gelben, öligen Propylidenbase in der gleichen Weise festzustellen, wie die Zusammensetzung der aus ihr beim Behandeln mit Wasser entstehenden farblosen Krystalle (s. weiter unten) bestimmt worden ist, wurde eine gewogene Menge des reinen Oels in einem Porzellanschiffchen scharf getrocknet und in einem Glasrohr mit trocknem Chlorwasserstoffgas unter zeitweisem Erwärmen bis zur Gewichtsconstanz gesättigt und nach dem Erkalten die Gewichtszunahme bestimmt.

Wenn die Zusammensetzung der gelben Base der oben gegebenen Formel entspricht, dann entsteht ihr salzsaures Salz durch Aufnahme von einmal Salzsäuregas nach folgender Gleichung:

$$C_{20}H_{21}O_4\equiv N=CH-CH_2-CH_3+HCl=C_{20}H_{21}O_4\equiv N\begin{cases}Cl\\CH_2-CH_2-CH_3\end{cases},$$

d. h. 381 Gewichtstheile Base nehmen 36,5 Gewichtstheile HCl additionell auf, erleiden also eine Gewichtszunahme von 9,58 %. Demgegenüber stellen sich die von Dr. Kassner in zwei Bestimmungen erhaltenen Zahlen folgendermassen:

Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
9,58	9,31	9,41 %.

Papaverinpropylhydroxyd:

$$C_{20}H_{21}O_4\equiv N\begin{cases}OH\\CH_2-CH_2-CH_3\end{cases}.$$

Wenn dieses quaternäre Papaveriniumhydroxyd auch, wie bereits erwähnt, bemerkenswerth beständiger erscheint, als die vorher besprochenen Ammoniumhydroxyde, so dürfte es doch wohl kaum möglich, wenigstens sehr schwierig sein, dasselbe durch Verdunstenlassen aus den, beim Auflösen der gelben Base in Wasser irgendwie erhaltenen, wässrigen Lösungen ganz rein, d. h. vollkommen frei von regenerirter gelber Propyliden-

base, in den zur Untersuchung nöthigen Mengen zu gewinnen. Aber auch nach der II., oben zur Abscheidung solcher Ammoniumoxydhydrate beschriebenen Methode, durch Fällen der wässrig-ätherischen Lösung mit absolutem Aether, gelingt es nicht so leicht, grössere Mengen der reinen Krystalle auf einmal zu erhalten, und noch schwieriger ist es, dieselben unverändert aufzubewahren, da sie sich bald an einzelnen Stellen gelb zu färben beginnen und nach einigen Stunden im Exsiccator zu einem gelben Oele zerfliessen.

Versetzt man also die reine ätherische Lösung der gelben Propylidenbase, nachdem man sie einige Male mit wenig Wasser durchgeschüttelt hat, noch feucht mit einem grossen Ueberschuss von trocknem, mittelst Natrium gereinigtem Aether, so scheiden sich bald feine, farblose Kryställchen in Form glänzender Nadeln oder spitzer Blättchen aus.

Dieselben sind in Aether unlöslich, lösen sich dagegen in Wasser leicht mit stark alkalischer Reaction zu farbloser Lösung, aus der auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge sofort die gelbe, ölige, in Aether lösliche Base ausgeschieden wird. Löst man die Krystalle in wasserhaltigem Alkohol, oder setzt man der wässrigen Lösung eine genügende Menge absoluten Alkohols hinzu, so verliert die alkalische Lösung nach einiger Zeit, und schneller beim Erwärmen, ihre alkalische Reaction, und Aether fällt nun aus der unverändert farblos gebliebenen Lösung die Krystalle des Aethylalkoholats.

Um ihre Molekularzusammensetzung als Propylpapaveriniumoxydhydrat festzustellen, wurden die in einem vorher trocken gewogenen Erlenmeyer'schen Kölbchen nach der beschriebenen Methode mittelst absoluten Aethers abgeschiedenen, farblosen Krystalle, soweit sie sich an den Wandungen des Kolbens fest angesetzt hatten, benutzt. Nach dem Abgiessen der Reactionsflüssigkeit und nach mehrmaligem Ausspülen mit absolutem Aether wurde das Kölbchen durch Hindurchtreiben von trockner Luft von dem Aetherdampf etc. befreit und noch kurze Zeit im Exsiccator getrocknet. Nachdem hiernach durch eine neue Wägung des Apparates (als Differenz der I. und II. Wägung) das Gewicht der vollkommen farblos erhaltenen Krystalle festgestellt war, wurden dieselben durch längeres Behandeln mit einem Strom von trocknem

Chlorwasserstoffgas in das salzsaure Salz übergeführt: eine Reaction, in deren Verlauf man beobachten konnte, wie die Krystalle unter Annahme einer schwachen Gelbfärbung vorübergehend zu einer Lösung zerflossen. Mittelst Durchleiten von trockner Luft wurde darauf zunächst das überschüssige Salzsäuregas verdrängt, und nachdem nun noch im Exsiccator der Apparat bis zur Gewichtsconstanz getrocknet war, ergab diese III. Gewichtsbestimmung als Differenz zur II. Wägung die Gewichtszunahme, von welcher der Uebergang der farblosen Base in das salzsaure Salz begleitet war, dessen Bildung sich durch das Vorhandensein einer schwach gelbgefärbten, undeutlich krystallinischen Salzmasse in dem Kölbchen deutlich zu erkennen gab.

Wenn das quaternäre Propylhydroxyd der diesem Kapitel überschriebenen Formel in das salzsaure Salz übergeht, dann nimmt 1 Mol. Base 1 Mol. Salzsäure auf unter Abgabe von 1 Mol. Wasser nach folgender Gleichung:

$$C_{20}C_{21}O_4 \equiv N \langle {OH \atop C_3H_7} + HCl = C_{20}H_{21}O_4 \equiv N \langle {Cl \atop C_3H_7} + H_2O,$$

d. h. 399 Gewichtstheile Base nehmen 36,5 Gewichtstheile auf gegen Abgabe von 18 Gewichtstheilen, nehmen also im Ganzen 18,5 Gewichtstheile auf, das ist eine Gewichtszunahme von 4,63 %. Demgegenüber stellen sich die von Dr. Kassner in 2 Bestimmungen erhaltenen Zahlen folgendermassen:

Berechnet:	Gefunden:	
	1.	2.
4,63	4,81	4,52 %.

Papaverinäthoxypropylat: $C_{20}H_{21}O_4 \equiv N \langle {O . C_2H_5 \atop C_3H_7}$.

(Papaverinpropyloxydalkoholat oder Propylpapaverinium-äthylalkoholat.)

Diese Verbindung, deren Entstehung aus der Propylidenbase schon oben (S. 330) angeführt ist, haben wir zuerst auf einem anderen Wege erhalten, der sich übrigens kaum weniger, als der erstere, zu ihrer Darstellung empfiehlt. — Als wir nämlich bei den im Folgenden noch zu erwähnenden Versuchen,

diese quaternären Ammoniumhydroxyde aus den Sulfat- und Pyrochromat-Alkylaten durch Umsetzung mit Barythydrat, Bleioxydhydrat etc. darzustellen, auch das Papaverinsulfatpropylat in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd behandelten, da erhielten wir aus der farblosen, nicht alkalisch reagirenden Umsetzungslösung auf Zusatz von absolutem Aether eben Krystalle, von denen wir jetzt wissen, dass sie immer mit Vorliebe entstehen, wenn Alkohol unter bestimmten Bedingungen sowohl mit der Propylidenbase[1]), wie auch mit der Propylhydroxydbase zusammenkommt.

Für die Verseifung des Papaverinsulfatpropylats mit Bleihydroxyd in absolutem Alkohol behufs Darstellung dieses Aethoxypropylates wäre nur der eine Umstand als weniger günstig anzuführen, dass diese Umsetzung nur sehr langsam erfolgt, und um vollkommen zu sein, immerhin ein 2—3stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad (6—8 Grm. Propylat, 100 Grm. Alkohol) erfordert. Dann ist allerdings nach Zusatz der nöthigen Menge Aether zu der filtrirten und erkalteten Flüssigkeit die Ausbeute eine befriedigende und das Produkt schön rein.

Zur Darstellung des Alkoholates aus der gelben Propylidenbase verfährt man, wie übrigens schon aus dem oben Gesagten hervorgeht, am besten so, dass man die letztere in absolutem Alkohol löst, die erhaltene gelbe Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbad so lange tropfenweise mit Wasser versetzt, bis die Lösung vollkommen farblos ist, und sodann das Erwärmen, event. unter Ersatz der verdunsteten Flüssigkeit, so lange fortsetzt, bis auch die alkalische Reaction vollständig verschwunden ist. Lässt man dann in der Kälte stehen, so krystallisiren die diamantglänzenden, kleinen Nädelchen aus.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Krystalle schmelzen genau bei 137°, lösen sich ziemlich in Alkohol und in Wasser zu nicht alkalisch reagirenden Lösungen, sind dagegen in Aether unlöslich. Sie verhalten sich hiernach wie ein Salz der Propylidenbase, in dem der Aethylalkohol die Rolle der

---

[1]) Aus den entsprechenden Benzylderivaten des Papaverins konnte auf die gleiche Weise bisher ein solches Alkoholat nicht erhalten werden. Cl.

Säure spielt, und damit stimmt dann auch die bemerkenswerthe Reaction überein, dass beim Zusammenkommen mit Alkalien auch aus diesem Alkoholat sofort die gelbe Propylidenbase abgeschieden wird.

Die Elementaranalyse, die Dr. Kassner mit einem besonders schönen, durch Bleihydroxyd aus dem Sulfatpropylat dargestellten Präparat ausgeführt hat, ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{20}H_{21}O_4N\langle{}^{OC_2H_5}_{C_3H_7}$:	Gefunden:
C	70,25	70,02 %
H	7,73	7,85 „ .

Papaverinpropylchlorid: $C_{20}H_{21}O_4 \equiv N\langle{}^{Cl}_{C_3H_7}$.

Um die, in der oben beschriebenen Weise [1]) bei den Analysen der Propyliden-, sowie der Propylhydroxydbase erhaltenen, salzsauren Salze zweifellos als identisch mit dem Chlorpropylat nachzuweisen, haben wir das letztere in der gewöhnlichen Weise aus dem Brompropylat auch durch Umsetzen mit Chlorsilber dargestellt.

Wie erwartet, erwiesen sich alle drei Präparate als absolut identisch. In Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisiren sie übereinstimmend in kleinen, hellgelben Kryställchen, die bei 80° schmelzen und sich in jeder Hinsicht in ihren Eigenschaften decken. Eine Chlorbestimmung des im Vacuum getrockneten Präparates ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	8,50	8,36 %.

Zersetzung der Papaverin-Alkylate durch andere Basen.

Wie schon früher [2]) kurz erwähnt ist, wird Papaverinbromäthylat in wässriger Lösung von feuchtem Silberoxyd leicht zersetzt, so dass unter Bildung von Bromsilber die Flüssigkeit stark alkalische Reaction und mehr oder weniger dunkle

[1]) Siehe S. 330 u. 332.

[2]) Dies. Journ. [2] 47, 528.



Färbung annimmt und nun offenbar die Aethylhydroxydbase enthält. Die letztere Verbindung jedoch aus dieser Lösung in fester krystallisirter Form zu isoliren, ist uns auf keine Weise gelungen, vielmehr resultiren aus allen darauf gerichteten Versuchen stets nur braune, harzige Massen, die zweifellos im Wesentlichen Oxydationsprodukte sind und nicht wieder zu den ursprünglichen Alkylaten zurückführen, während die frisch bereiteten alkalischen Lösungen, wenn sie sofort mit Säure neutralisirt und dann eingedampft werden, direct die Aethylate wieder erhalten lassen und ebenso, wenn sie mit einer geringen Menge Alkali versetzt werden, die in Aether lösliche Aethylidenbase liefern. — Trotz dieses negativen Erfolges schien es nach den früher mit dem Brompropylat des Papaverins gemachten Erfahrungen immerhin nicht ausgeschlossen, dass die Versuche, aus diesem Alkylat durch die Zersetzung mit Silberoxyd die Hydroxydbase in isolirbarer Form zu erhalten, zu einem günstigeren Resultat führen könnten. Leider hat sich auch diese Hoffnung nicht erfüllt.

Bleibt die aus der wässrigen Lösung des Brompropylats mit feuchtem Silberoxyd erhaltene alkalische Flüssigkeit, die sich im Uebrigen genau so, wie die aus dem Aethylat erhaltene verhält, nach dem Abfiltriren der Silberverbindungen stehen, so scheidet sich nach einiger Zeit ein rothbrauner Niederschlag ab, der in Aether mit der gleichen Farbe löslich ist, dessen Auflösung in Salzsäure jedoch beim Eindampfen nicht wieder zu dem ursprünglichen Brompropylat führt. Offenbar liegt demnach hier wieder Oxydation vor, und da diese auch nicht dadurch zu vermeiden ist, dass man die Umsetzung unter einer Schicht Aether, überhaupt mit möglichstem Luftabschluss ausführt, so ist sie wohl im Wesentlichen auf die Einwirkung des Silberoxydes zurückzuführen. — Wenn man im Uebrigen, nachdem die Reaction unter Aether verlaufen ist, die filtrirte, wässrige Lösung eindunsten lässt, so hinterbleibt ein dunkelbrauner, theilweise humusartiger Rückstand, der nicht mehr ganz in Wasser löslich ist und beim Behandeln mit Wasser unter Entwicklung eines unangenehm an Carbylamin erinnernden Geruches eine kaum mehr alkalisch reagirende Lösung liefert.

Nach diesen Erfahrungen wurde die Verseifung mit Silberoxyd auch in alkoholischer Lösung vorgenommen, und zwar

zunächst in der Hoffnung, die gebildete Ammoniumhydroxydbase mittelst Aether aus der alkoholischen Flüssigkeit direct in fester Form ausfällen zu können. Schüttelt oder zerreibt man die Lösung von Papaverinbrompropylat in absolutem Alkohol mit der nöthigen Menge frisch gefällten, feuchten Silberoxydes, so geht die Umsetzung auch unter diesen Umständen ziemlich rasch vor sich. Die Flüssigkeit wird, sobald eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Silbernitratlösung keinen Halogengehalt mehr anzeigt, filtrirt und zeigt nun, auch wieder neben röthlich brauner Färbung, stark alkalische Reaction, zugleich lässt sie einen feinen, vanilleähnlichen Geruch wahrnehmen. Trägt man diese Lösung, die also auch schon Zeichen einer theilweisen Oxydation bietet, in absoluten Aether ein, so entsteht zwar eine Ausscheidung, allein dieselbe ist nicht weiss, sondern dunkelgelb und mehr emulsionsartig und verdichtet sich auch bei längerem Stehen im Eisschrank nicht zu fassbaren Krystallen. Versucht man, sie so direct zu filtriren, so fliesst sie auf dem Filter zu einer bräunlichen, ölig-harzigen Masse zusammen und, wenn man deren Wiederauflösung in Alkohol eindunstet, so resultirt ein mehr grünlich brauner Rückstand ohne alkalische Reaction, mit dem nichts anzufangen und von dem nur so viel zu constatiren ist, dass er offenbar ein verharztes Produkt einer tiefer gehenden Zersetzung durch Oxydation repräsentirt.

Fällt man dagegen die stark alkalische Lösung, wie sie aus der Verseifung des Brompropylates mit Silberoxyd in absolutem Alkohol hervorgeht, nicht mit Aether, sondern überlässt man sie sich selbst, so verliert sie merklich schnell an ihrer alkalischen Reaction, bis diese nach etwa 2—3 Stunden vollkommen verschwunden ist, und dass es bei dieser bemerkenswerthen Erscheinung wirklich der Alkohol ist, dessen Vorhandensein dieselbe bedingt, das geht klar und direct daraus hervor, dass, wenn man unter sonst ganz gleichen Umständen neben der alkoholischen zugleich auch eine wässrige Lösung von Propylat mit der gleichen Menge Silberoxyd zur Umsetzung bringt, die letztere ihre alkalische Reaction noch fast unverändert besitzt, wenn die erstere nicht mehr alkalisch reagirt, dass aber auch sie auf Zugabe einer genügenden Menge Alkohol, namentlich beim Erwärmen, in einigen Stunden die alkalische

Reaction einbüsst. — Wie schon in dem ersten Kapitel[1]) dieser Abhandlung ausgeführt ist, beruht dieser Vorgang auf der Entstehung des Aethylalkoholates der Ammoniumbase, und wenn es freilich bei diesen Reactionen mit Silberoxyd auch nicht gelungen ist, dieses Aethoxypropylat des Papaverins durch Fällen mit absolutem Aether im reinen Zustand abzuscheiden, so folgert sich doch das Vorhandensein dieser Verbindung in den, ihrer alkalischen Reaction verlustig gewordenen, alkoholischen Lösungen mit nicht geringerer Sicherheit aus der Thatsache, dass dieselben auf Zusatz von Aetzalkalien die Propylidenbase wieder regeneriren und direct nach dem Ausschütteln mit Aether aus der abgehobenen ätherischen Lösung in Form des oben beschriebenen gelbrothen Oeles gewinnen lassen.

Hatte sich somit die Verseifung mittelst Silberoxyd für die Halogenalkylate des Papaverins wegen der immer gleichzeitig erfolgenden Oxydation durchaus nicht als günstig bewährt, so wurde des Weiteren im Anschluss an frühere, mit Alkylaten der Chinaalkaloïde gemachte, günstige Erfahrungen Barythydrat und Bleioxydhydrat zur Zersetzung der Pyrochromat- und Sulfatalkylate in Betracht gezogen.

Von den Pyrochromatalkylaten des Papaverins haben wir wesentlich das Benzylat und das Aethylat zu unseren Untersuchungen verwendet und daher etwas eingehender untersucht. Beide Verbindungen sind schon früher von Stransky[2]) dargestellt, und abgesehen von unbedeutenden Abweichungen in den Schmelzpunkten fanden wir im Allgemeinen seine Angaben bestätigt.

Man erhält diese Verbindungen leicht rein, wenn man in den geeigneten Verdünnungen die wässrigen Lösungen der reinen Halogenalkyl-Additionsprodukte mit den Lösungen von Kaliumpyrochromat heiss so vermischt, dass nicht sofort ein Niederschlag entsteht, sondern die Abscheidung des Umsetzungsproduktes erst beim langsamen Abkühlen möglichst nach und nach erfolgt.

Das Papaverinchromatbenzylat:

$$\left(C_{20}H_{21}O_4{\equiv}N\begin{matrix}\diagup C_7H_7\\ \diagdown O-\end{matrix}\right)_2 . Cr_2O_5,$$

[1]) Vergl. S. 322 u. 333.

[2]) Wien. Mon. 9, 751 ff.

ist auch in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich; man erhält es daher nur in mikroskopisch kleinen Kryställchen, die nach dem Trocknen ein hellgelbes Krystallpulver bilden. Sie sind krystallwasserfrei und schwärzen sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Chromoxyd, ohne einen eigentlichen Schmelzpunkt erkennen zu lassen.

	Berechnet:	Gefunden:
Cr_2O_3	14,12	14,04 %.

Das Papaverinpyrochromatäthylat:

$$\left(C_{20}H_{21}O_4\equiv N\begin{matrix} C_2H_5 \\ O- \end{matrix}\right)_2 . Cr_2O_6,$$

ist in heissem Wasser bedeutend leichter löslich und scheidet sich beim langsamen Erkalten seiner Lösungen in schön ausgebildeten, glasglänzenden Krystallplättchen von scheinbar monoklinem Habitus aus, die einzeln betrachtet, von bräunlich gelber Farbe und durchsichtig sind, in Masse auf einanderliegend von rothbrauner Farbe erscheinen. Sie enthalten kein Krystallwasser und schmelzen bei 139°.

	Berechnet:	Gefunden:
Cr_2O_3	15,96	15,93 %.

Von Sulfatalkylaten des Papaverins, die noch nicht bekannt waren, haben wir das Methylat und das Propylat namentlich dargestellt und zu unseren Versuchen verwendet. Man gewinnt diese Verbindungen am besten, indem man die Halogenalkylate in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge feingepulverten Silbersulfats unter gelindem Erwärmen schüttelt oder zerreibt, bis eine Probe der Reactionsflüssigkeit mit Silbernitrat das Vorhandensein von Halogen nicht mehr nachweisen lässt.

Das Papaverinsulfatmethylat:

$$\left(C_{20}H_{21}O_4\equiv N\begin{matrix} CH_3 \\ O- \end{matrix}\right)_2 . SO_2 + xH_2O,$$

ist in Wasser wie in Alkohol ausserordentlich leicht löslich und hinterbleibt beim Eindunsten der in der beschriebenen Weise erhaltenen absolut alkoholischen Lösung als ein gelblicher, unkrystallinischer Rückstand. Nimmt man diesen wieder in Alkohol auf, schichtet über die Lösung Aether und lässt

stehen, so gelingt es bei längerem Stehen des Gefässes im Eisschrank Krystalle zu erhalten, die sich fest an der Gefässwand angesetzt haben und nach dem Abgiessen der Flüssigkeit an der Luft schnell zerfliessen. — Bei einem Versuch, die Verbindung aus Wasser zu krystallisiren, resultirte gleichfalls ein gelblicher, unkrystallisirter Rückstand, der aber nach dem Uebergiessen mit etwas absolutem Alkohol allmählich krystallinische Structur annahm und nach einiger Zeit sich vollkommen in nur wenig gefärbte Krystalle verwandelt hatte. — Allein auch die so hergestellten Krystalle sind weich und erweisen sich ausserordentlich hygroskopisch. — Im Vacuum über Schwefelsäure geben sie Wasser ab und zerfallen zu einem gelben, hygroskopischen Pulver, das ungenau gegen 110° schmilzt und an der Luft schnell zerfliesst. Da die Krystallwasserbestimmungen der Krystalle zu sehr differirenden Resultaten führten, so wurde sich darauf beschränkt, zur analytischen Definition von der im Vacuum getrockneten pulverigen Substanz eine Schwefelsäurebestimmung auszuführen:

	Berechnet für die wasserfr. Säure:	Gefunden:
SO_4	11,94	11,76 %.

Das Papaverinsulfatpropylat:

$$\left(C_{20}H_{21}O_4{\equiv}N{<}^{C_3H_7}_{O-}\right)_2 . SO_2 + 2H_2O,$$

zeigt sich bei weitem nicht so hygroskopisch, wie das entsprechende Methylat, und krystallisirt beim Eindunsten der in der angegebenen Weise aus Brompropylat und Silbersulfat gewonnenen, alkoholischen Lösung direct in farblosen, warzenförmig gruppirten, glänzenden Kryställchen. — Dieselben verlieren nach einiger Zeit ihren Glanz und ihre scharfen Contouren. Sie schmelzen bei 126° nnd sind in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich. — Die frisch dargestellten, glänzenden Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser, wie aus den folgenden Bestimmungen hervorgeht.

	Berechnet für $C_{46}H_{56}N_2SO_{12} + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,01	3,92 %

	Berechnet für $C_{46}H_{56}N_2SO_{12}$:	Gefunden:
SO_4	11,16	10,92 %.

Bemerkenswerther Weise zeigt Barythydrat in seiner Einwirkung auf die Pyrochromat- und Sulfatalkylate des Papaverins nicht dasjenige Verhalten, welches wir erwartet hatten, und welches nach den Erfahrungen, die Claus[1]) in Gemeinschaft mit Ulrich, Storck, Krause und Pychlau bei der Einwirkung von Barythydrat auf die entsprechenden Derivate der vier Chinaalkaloïde gemacht hatte, eigentlich a priori erwartet werden musste. — Allerdings wirkt Barythydrat einerlei, ob es in wässriger oder in alkoholischer Flüssigkeit zur Anwendung kommt, auch auf die genannten Alkylate des Papaverins unter Abscheidung seines Chromates, resp. Sulfates bei gewöhnlicher Temperatur leicht und glatt ein, aber es entsteht dabei nicht, wie das bei den Alkylaten der Chinaalkaloïde der Fall ist, die Alkylammoniumhydroxydbase, sondern der Baryt functionirt hier genau wie Kali oder Natron: Es wird ausschliesslich die Alkylidenbase gebildet. Daher erzeugt in der alkoholischen Reactionsflüssigkeit ein Zusatz von Aether durchaus nicht etwa einen Niederschlag von Hydroxydbase, sondern im Gegentheil, nach Zugabe der nöthigen Menge Wasser zu der Aether-Alkoholmischung befindet sich die gesammte Papaveriniumbase als Alkylidenverbindung in der gelben, ätherischen Schicht, ebenso wie denn auch nach Ausführung der Barytreaction in wässriger Lösung beim Ausschütteln der Reactionsmasse mit Aether von diesem sogleich die gelbe Alkylidenbase aufgenommen erscheint.

In vollkommen dem Barythydrat entgegengesetztem Sinn zeigt sich Bleioxydhydrat in seiner Reactionsweise gegenüber den Alkylaten des Papaverins geeignet, um die quaternären Ammoniumhydroxydbasen abzuscheiden. Und das gilt nicht nur für die Chromat- und Sulfatalkylate, sondern überhaupt für solche Alkylate des Papaverins, deren saure Bestandtheile unlösliche Bleiverbindungen bilden (wie z. die Jodalkylate) und zwar ist es auch hier für den principiellen Verlauf der Reaction ohne Bedeutung, ob sie in wässriger oder alkoholischer

[1]) Diese Untersuchungen über die Chinaalkaloïde, die schon vor einigen Jahren soweit abgeschlossen und als Dissertationen gedruckt sind, werden demnächst in ausführlichem Referat zur Veröffentlichung gebracht werden. Cl.

Lösung zur Ausführung gebracht wird. — Dem gegenüber ist hervorzuheben, dass sich für diese Umsetzung nur frisch bereitetes Bleihydroxyd eignet, wie man es durch Fällen von Bleinitratlösung mit Ammoniak und durch gutes Auswaschen des Niederschlages mit Wasser erhält. Andererseits dürften von den Alkylaten wohl die Sulfatverbindungen das günstigste Reactionsmaterial repräsentiren, insofern sie nicht blos wegen ihrer grossen Löslichkeit am schnellsten und energischesten umgesetzt werden.

Wird eine wässrige Lösung von Papaverinsulfatpropylat mit der entsprechenden Menge Bleihydroxyd unter gelindem Erwärmen geschüttelt oder zerrieben, so ist nach einiger Zeit die Umsetzung vollendet, insofern in der Flüssigkeit Schwefelsäure nich mehr nachzuweisen ist. — Das vom ausgeschiedenen Bleisulfat getrennte Filtrat ist farblos, reagirt stark alkalisch und giebt beim Durchschütteln mit Aether an diesen so gut wie nichts ab: ein Beweis, dass Propylidenbase nicht vorhanden ist. — Setzt man aber einem Theil der farblosen, alkalischen Reactionsflüssigkeit einige Tropfen Natron- oder Kalilauge zu, und schüttelt nun wieder mit Aether, so erscheint dieser jetzt sofort intensiv gelb gefärbt und hinterlässt beim Verdunsten unverkennbar die Propylidenpapaveriniumbase in Gestalt des wiederholt charakterisirten gelben Oeles. — Ergiebt sich schon aus dieser Reaction als unabweislicher Schluss, dass in der alkalischen, farblosen Lösung keine andere Base als das Propylpapaveriniumhydroxyd enthalten ist, so lässt sich dasselbe bei besonders vorsichtigem Eindunsten der Lösung wenigstens in geringer Menge und vorübergehend als feste Substanz zur Wahrnehmung bringen. Es hinterbleiben nämlich beim vorsichtigen Verdunsten im Vacuumexsiccator einzelne gelbe, nadelförmige Kryställchen in gelblicher, ölförmiger Flüssigkeit eingebettet, die allerdings bald zerfliessen, und schliesslich bleibt, wie das ja schon oben als charakteristisch für diese Alkylhydroxydderivate des Papaverins hervorgehoben worden ist, — nur die gelbe, ölige, in Aether lösliche Propylidenbase, in welche die Hydroxydbase unter Wasserverlust übergeht.

Bringt man das Bleioxydhydrat auf die Lösung von Papaverinsulfatpropylat in absolutem Alkohol zur Reaction, so geht die Einwirkung unter diesen Umständen bedeutend langsamer,

wie in Wasser, vor sich und man muss daher das Gemisch unter lebhaftem Durcharbeiten schon längere Zeit[1]) erwärmen, ehe die Umsetzung zu Ende geführt ist, so dass eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit mit Chlorbaryumlösung Schwefelsäurereaction nicht mehr erkennen lässt. — Die vom Bleisulfat abfiltrirte alkoholische Lösung ist wieder farblos, reagirt aber nicht alkalisch, da offenbar in Folge des längeren Erwärmens der alkoholischen Lösung die primär gebildete Propylhydroxydbase in das Aethoxypropylat übergegangen ist. — Dieses Alkoholat lässt sich, wie im ersten Theil dieser Abhandlung (S. 333) bereits beschrieben wurde, direct aus der alkoholischen Reactionslösung durch Fällen mit absolutem Aether in Form von farblosen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen gewinnen. Diese sind in Aether unlöslich, in Alkohol dagegen leicht, in Wasser weniger leicht löslich, sie schmelzen bei 137° und werden durch Alkalien sofort in Alkohol und die gelbe Propylidenbase zerlegt. — In gleicher Weise wird auch die farblose alkoholische Reactionsflüssigkeit auf Zusatz von Alkali sofort intensiv gelb, indem die gelbe Propylidenverbindung gebildet wird, und wenn man nun nach Zugabe der genügenden Menge Wasser mit Aether ausschüttelt, so geht die Base vollkommen mit gelber Farbe in die ätherische Lösung.

Das im Vorstehenden kurz beschriebene Verfahren zur Gewinnung des Aethoxypropylats durch Umsetzung der Sulfatalkylatlösung in Alkohol mit Bleihydroxyd repräsentirt jedenfalls die bequemste Methode, um überhaupt derartige Alkoholat-Alkylate des Papaverins darzustellen.

Alkylate des Papaverolins.

Wie aus dem Papaverin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure das sogen. Papaverolin erhalten wird, so gelingt es auch, in den Halogenalkylaten die vier Methoxygruppen des Papaverins zu verseifen und die Methylreste derselben gegen Wasserstoff auszutauschen, ohne die additionellen Alkylatbindungen zu stören.

---

[1]) In einem Versuch bei Anwendung von 3 Grm. Sulfatpropylat etwa 1½ Stunde lang.

Bei den ersten Versuchen freilich, die wir mit dem Chlorbenzylat des Papaverins durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr ausführten, stellten sich Schwierigkeiten insofern ein, als das bei der Verseifung entstandene Chlormethyl offenbar auf einen Theil des Chlorbenzylates in secundärer Reaction einwirkte unter Bildung von Chlormethylat und Abscheidung von Benzylchlorid, welches letztere in Folge seiner die Augen belästigenden Eigenschaften, auch wenn es nur in verhältnissmässig geringer Menge auftritt, nicht wohl übersehen werden kann. Wie sich jedoch in Fortsetzung unserer Versuche constatiren liess, tritt diese secundäre Einwirkung des Chlormethyls erst ein, wenn ein bestimmter höherer Druck in den Röhren erreicht wird, so dass man durch Anwendung geräumiger Autoclaven oder durch intermediäres Abblasenlassen des gebildeten Chlormethyls sehr wohl im Stande ist, diese störende Nebenreaction auszuschliessen.

Ohne hier schon in das Einzelne einzugehen, sei nur im Allgemeinen erwähnt, dass sich die Papaverolinalkylate in ihren Haupteigenschaften durchaus analog den Alkylaten der B-Oxychinoline zeigen, d. h. dass sie genau wie diese, auch bei der Zersetzung durch Alkalien, die in Aether unlöslichen Ammoniumhydroxydbasen bilden, die sich in überschüssigem Alkali mit dunkelrother Farbe auflösen. Dass die Entmethylirung der Papaverinalkylate beendigt und ihre Ueberführung in Papaverolinalkylate vollständig ist, lässt sich demnach einfach daran erkennen, dass eine Probe der Reactionsmasse auf Zusatz von Alkali einen orangegelben Niederschlag giebt, von dem beim Schütteln mit Aether nichts in die ätherische Lösung geht, der dagegen auf Zugabe eines Ueberschusses von Alkali vollkommen mit dunkelrother Farbe, ohne eine Trübung zu hinterlassen, aufgelöst wird.

Papaverolinchlorbenzylat:

$$C_{16}H_{13}O_4{\equiv}N{<}^{C_7H_7}_{Cl} + 2H_2O,$$

entsteht am besten, wenn 4 Grm. Papaverinchlorbenzylat mit 5 Grm. conc. Salzsäure und 2 Grm. Wasser in einer geräumigen Glasröhre eingeschmolzen, etwa 6 Stunden lang auf

eine Temperatur von 160°—180° erhitzt werden. Der feste krystallisirte Röhreninhalt wird von der Salzsäure getrennt und durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt. — Man erhält harte, glasgänzende Krystalle in Rhomboëderform, die meist zu festen, kandiszuckerähnlichen Krusten verwachsen sind und in diesen zusammenhängenden Schichten olivengrüne Färbung zeigen. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 158°.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_4.C_7H_7Cl + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	8,08	7,98 %.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_4.C_7H_7Cl$:	Gefunden:
C	67,39	67,19 %
H	4,88	4,91 „
Cl	8,66	8,77 „.

Papaverolinchlormethylat: $C_{16}H_{13}O_4{\equiv}N\langle^{CH_3}_{Cl}$, in entsprechender Weise, wie die erste Verbindung, durch sechsstündiges Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 160°—180° aus dem Papaverinchlormethylat erhalten, krystallisirt aus wässrigem Alkohol in dem Benzylat ähnlichen harten Krystallkrusten, deren Schmelzpunkt bei 235° liegt. — Die im Exsiccator getrocknete Substanz ergab bei der Chlorbestimmung folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{16}H_{13}{\equiv}N.CH_3Cl$:	Gefunden:
Cl	10,64	10,50 %.

Papaverolinchloräthylat: $C_{16}H_{13}O_4{\equiv}N\langle^{C_2H_5}_{Cl}$, dem Chlormethylat in jeder Hinsicht entsprechend, auch im Aeusseren sehr ähnlich, schmilzt bei 215°.

Die Chlorbestimmung der im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_4.C_2H_5Cl$:	Gefunden:
Cl	10,21	10,05 %.

Papaverolinbrompropylat: $C_{16}H_{13}O_4{\equiv}N\langle^{C_3H_7}_{Br}$. Um das Papaverinbrompropylat zu entmethyliren, genügt ein fünfstündiges Erhitzen mit Bromwasserstoff im Rohr auf eine Temperatur von 130°—140°. — Im Anfang schied sich die Verbindung beim Verdunstenlassen ihrer wässrigalkoholischen Lösung immer als Oel aus, nachdem aber einmal die Substanz nach wiederholtem Eindampfen mit Wasser fest geworden war, krystallisirte sie in kleinen, zu Krusten verwachsenen prismatischen Kryställchen von gelblicher Farbe, die bei 140°

schmelzen. — Die Brombestimmung, sowie die Verbrennung ergaben für die im Vacuum getrocknete Substanz folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_4.C_2H_7Br$:	Gefunden:
C	59,72	59,52 %
H	4,52	4,63 „
Br	19,70	19,80 „.

Papaverolinjodmethylat: $C_{16}H_{13}O_4{\equiv}N{<}^{CH_3}_{J}$. Auch für die Darstellung dieser Verbindung aus dem Papaverinjodmethylat durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (unter Zugabe von etwas amorphen Phosphor) im Rohr genügt ein fünf- bis sechsstündiges Einhalten einer Temperatur von 130°. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser erhält man die Verbindung rein in rothbraunen, glänzenden, harten Krystallaggregaten, die bei 77° schmelzen. — Das im Vacuum getrocknete Präparat ergab bei der Jodbestimmung:

	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4N.CH_3J$:	Gefunden:
J	29,88	29,75 %.

Die Untersuchungen über die Papaverolinalkylate werden fortgesetzt.

Freiburg i. B., im Oktober 1897.

Ueber die Constitution des Hexamethylentetramins;

von

Georg Cohn.

Das von Butlerow[1]) entdeckte Hexamethylentetramin[2]) ist besonders in letzter Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden, ohne dass jedoch die Constitution des überaus reactionsfähigen Körpers aufgeklärt wurde. Für diesen sind bisher, soweit mir bekannt, folgende Formeln in Vorschlag gebracht worden:

$$N{<}\begin{matrix}CH_2-N=CH_2\\CH_2-N=CH_2\\CH_2-N=CH_2\end{matrix},\qquad CH_2{<}\begin{matrix}N-\\N-\end{matrix}{>}CH_2\begin{matrix}-CH_2-\\-CH_2-\end{matrix}C_2H{<}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}{>}CH_2,$$

$$\begin{matrix} & & CH_2 & & \\ & \swarrow & & \searrow & \\ N-CH_2 & \searrow & N & \swarrow & CH_2-N \\ | & & | & & | \\ CH_2 & & CH_2 & & CH_2 \\ & \searrow & | & \swarrow & \\ & & N & & \end{matrix}.$$

---

[1]) Ann. Chem. 111, 250.

[2]) Dieser Name, den Beilstein bereits adoptirt hat, ist am besten geeignet, Verwechslungen mit dem cyclischen Hexamethylenamin zu vermeiden.

Die erste rührt von G. Lösekann[1]) her, die zweite von van't Hoff[2]), die dritte von Scharff und Duden.[3]) Die letzteren Autoren stellen sich das Hexamethylentetramin als Tetraëder vor, dessen Ecken von den 4 Stickstoffatomen eingenommen werden, während die 6 CH_2-Gruppen auf der Mitte der 6 Seiten liegen. Dass die Duden-Scharff'sche Formel aus der van't Hoff'schen durch eine geringfügige Aenderung entstanden ist, das tritt klar hervor, wenn man die Formelbilder etwas anders schreibt:

$$\begin{array}{ccc} CH_2-N-CH_2 & & CH_2-N-CH_2 \\ N \quad CH_2 \quad N & , & N \quad CH_2 \quad N \\ \quad CH_2 & & \quad CH_2 \\ CH_2-N-CH_2 & & CH_2-N-CH_2 \end{array}$$

van't Hoff — Duden-Scharff.

Duden-Scharff erhalten schliesslich durch andere Vertheilung der Bindestriche mehrere Formulirungen[4]), die ernster Widerlegung nicht bedürfen. Gemeinsam ist allen diesen Formelbildern nur die Eigenschaft, einen Theil der Reactionen des Hexamethylentetramins gar nicht, einen anderen nur gezwungen zu erklären. Der Substanz kommt meines Erachtens nach eine Constitution zu, die durch keine der bisherigen Ausdrucksweisen wiedergegeben wird.

Hexamethylentetramin hat einen ausgesprochen süssen, später etwas bitteren Geschmack. Dieses Verhalten legt den Gedanken nahe, die Verbindung mit der Zuckergruppe in Zusammenhang zu bringen. Erinnert man sich daran, dass 6 Mol. Formaldehyd durch Kalk und andere Basen, wie E. Fischer[5]) nachgewiesen hat, zu α-Acrose $CH_2(OH)[CH(OH)]_3COCH_2.OH$ condensirt werden, so kann eine ähnliche Wirkung des Ammoniaks wohl plausibel erscheinen. Indessen lässt eine von der α-Acrose abgeleitete Formel,

$$\begin{array}{c} CH_2-CH-CH-CH-C-CH_2 \\ \diagdown NH \diagup \quad \diagdown NH \diagup \quad \| \quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad NHNH_2 \end{array},$$

---

[1]) Chem. Ztg. 14, 1408. Die Formel wird von Scharff u. Duden irrthümlich Cambier u. Brochet (Compt. rend. 120, 105) zugeschrieben.

[2]) Ansichten über organische Chemie, 1, 121. Braunschweig 1881. Diese Formel wurde von Delépine (Compt. rend. 120, 197) von neuem vorgeschlagen, anscheinend ohne Kenntniss der Priorität van't Hoff's.

[3]) Ann. Chem. 288, 218.

[4]) $CH_2{=}N-CH_2-N\begin{matrix}\diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup\end{matrix}N-CH_2-N{=}CH_2$;

$CH_2\begin{matrix}\diagup N - CH_2 \diagdown \\ \diagdown N - CH_2 \diagup\end{matrix}$ (mit CH_2 zwischen den N) $N-CH_2-N{=}CH_2$.

[5]) Ber. 22, 360; 23, 389, 2131.

bei der Erklärung einzelner Reactionen des Hexamethylentetramins im Stich und von den zahlreichen „Zuckerformeln" liefert nur die von einer hypothetischen Methylenarabinose abgeleitete

$$\begin{array}{l} CH_2=C-CH-CH-CH-CH \\ \quad\quad \diagdown\!\diagup \quad\ \ | \quad\ \ | \quad\ \ \| \\ \quad\quad\ NH \quad NH_2\ NH_2\ NH \end{array}$$

für fast alle Abkömmlinge und Eigenschaften unserer Substanz befriedigenden Aufschluss.

1. Die Basicität des Hexamethylentetramins wird durch die neue Formel zur Genüge erklärt. Dem Einwand, dass die Substanz trotz der Anwesenheit von $4NH_2$-, resp. NH-Gruppen nur 1, resp. 2 Mol. Säure aufzunehmen vermag (mono-Chlorhydrat, Dinitrat!), begegne ich durch den Hinweis auf das Guanidin und Melamin, die ein analoges Verhalten zeigen. Die Gruppe $CH=NH$ hat einen stark sauren Charakter und neutralisirt eine der basischen Gruppen der Verbindung. Nach der van't Hoff'schen und Duden-Scharff'schen Auffassung müsste Hexamethylentetramin 4 Mol. Säure zu neutralisiren vermögen.

2. Das Verhalten des Hexamethylentetramins zu Halogenen liefert eine besonders kräftige Stütze für meine Formel. Nach Lösekann's Anschauung müsste man ein unbeständiges Hexahalogenadditionsprodukt erwarten, nach der der anderen Autoren Indifferenz gegen Halogene. Thatsächlich addirt Hexamethylentetramin aber 2 und 4 Atome Jod (resp. Brom).[1] Aber nur die Hälfte des Halogens ist fest gebunden; die andere Hälfte geht schon beim Liegen der Substanz an der Luft fort.

Diese Thatsachen werden durch die Formeln

$$\begin{array}{l} CH_2Br-CBr-CH-CH-CH-CHBr \\ \quad\quad\quad \diagdown\!\diagup \quad\ \ | \quad\ \ | \quad\quad | \\ \quad\quad\quad\ NH \quad NH_2\ NH_2 \quad NHBr \end{array} \quad \text{und}$$

$$\begin{array}{l} CH_2Br-CBr-CH-CH-CH-CH=NH \\ \quad\quad\quad \diagdown\!\diagup \quad\ \ | \quad\ \ | \\ \quad\quad\quad\ NH \quad NH_2\ NH_2 \end{array}$$

zum Ausdruck gebracht.

Das ausschliesslich von Kohlenstoff gebundene Halogen muss fester als das von der Gruppe $CH=NH$ addirte haften. Das Vorhandensein zweier ungleichwerthiger Doppelbindungen scheint durch diese Halogenderivate bewiesen zu sein.

3. Hexamethylentetramin wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Formaldehyd und Ammoniak gespalten.[2] Die von Wohl[3]) zuerst dargestellte Verbindung von Hexa-

[1]) Horton, Ber. 21, 2000; conf. auch Legler, Ber. 18, 3350.
[2]) Delépine, Compt. rend. 120, 501 u. 502.
[3]) Ber. 19, 1840.

methylentetramin mit Jodmethyl zerfällt dagegen mit Säuren nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}N_4 . CH_3J + 6H_2O = 6CH_2O + 3NH_3 + CH_3NH_2 . HJ.$$ [1])

Somit liegt kein einfaches Additionsprodukt vor, sondern das Jodhydrat einer neuen Base. Auf diesen Thatbestand wird bereits in einem deutschen Reichspatent[2]) mit vollem Recht hingewiesen. Aus dem Wohl'schen Körper kann kein Hexamethylentetramin regenerirt, das Jod aber leicht mit Silbernitrat nachgewiesen werden. Danach ist es unerfindlich, wie man Hexamethylentetramin für eine tertiäre Base halten kann, deren Jodmethylat bei der Behandlung mit Säuren Trimethylamin liefern müsste! Das angebliche Jodmethylat ist nach meiner Ansicht

```
CH2=C—CH—CH—CH—CH=N—CH3 . HJ
     \/      |     |
     NH     NH2   NH2
```

constituirt. Es ist somit ein Homologes des Hexamethylentetramins und theilt daher mit diesem die merkwürdige Eigenschaft, mit Jodoform eine lose Verbindung[3]) einzugehen. Nach der van't Hoff'schen und Duden-Scharff'schen Auffassung von der Constitution des Hexamethylentetramins müsste dieses 4 Mol. Jodmethyl addiren. Da dies nicht geschieht, so ist der Schluss berechtigt, dass die Stickstoffatome unsymmetrisch gelagert sind und verschiedene Functionen besitzen. Zu derselben Auffassung kommt man durch die Betrachtung der weiter unten zu besprechenden Chloralderivate des Hexamethylentetramins. Es scheint mir unzulässig zu sein, aus den schönen physikalischen Eigenschaften des Hexamethylentetramins auf einen symmetrischen Bau des Moleküls zu schliessen.[4])

4. Es sind 3 Verbindungen des Hexamethylentetramins mit schwefliger Säure[5]) bekannt

$$(C_6H_{12}N_4 . SO_2;\ C_5H_{11}N_3SO_3;\ C_6H_{22}N_4S_2O_{10}),$$

die einer Discussion bisher nicht unterworfen wurden. SO_2 kann sich zwar an jede der beiden Doppelbindungen anlagern; berücksichtigt man aber, dass $C_6H_{12}N_4.SO_3$ schon bei 60° in seine Componenten zerfällt, so wird man ihm die Formel

```
CH2=C—CH—CH—CH—CH—NH
     \/      |     |    \/
     NH     NH2   NH2   SO2
```

---

1) Delépine a. a. O.

2) D.R.P. Nr. 87812 vom 17. April 1895 (Arthur Eichengrün u. L. C. Marquart).

3) Das.

4) Scharff u. Duden a. a. O.

5) Hartung, dies. Journ. [2] **46**, 10 u. 7.

geben. Um die Constitution von $C_5H_{11}N_3SO_3$ zu erklären, muss man sich daran erinnern, dass Hexamethylentetramin unter verschiedenen Umständen eines seiner Kohlenstoffatome abspaltet und zwar entweder unter Beibehaltung sämmtlicher Stickstoffatome (siehe Nitrosoverbindungen) oder unter gleichzeitigem Verlust eines derselben. Thatsächlich konnte auch Pentamethylentetramin[1]) als Zwischenprodukt bei der Bildung des Hexamethylentetramins durch Nitrosoderivate und Platindoppelsalze nachgewiesen werden. Somit muss bei der Entstehung des Körpers $C_5H_{11}N_3SO_3$ die Gruppe CH = NH abgesprengt worden sein, so dass wir die Formel

$$\underset{\diagdown\;NH\;\diagup}{CH_2=C}-\underset{|\atop NH_2}{CN}-\underset{|\atop NH_2}{CN}-CH-SO_3H$$

für die wahrscheinlichste halten. Sie erklärt, dass $C_5H_{11}N_3SO_3$ mit Säuren Formaldehyd abspaltet. Schwieriger dürfte es sein, sich von der dritten schon erwähnten SO_2-Verbindung, deren empirische Zusammensetzung durch die Formel $C_6H_{22}N_4S_2O_{10}$ anscheinend nicht richtig wiedergegeben wird, eine Vorstellung zu machen.

5. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethylentetramin führt zu 2 Körpern: $C_5H_{10}N_6O_2$ und $C_5H_6N_3O_3$.[2]) Ersterer legt der Interpretation nach der alten Anschauung über Hexamethylentetramin ganz besondere Schwierigkeiten in den Weg. Der Uebergang des Hexamethylentetramins in Pentamethylentetramin ist nach der symmetrischen Formel von van't Hoff schwer, nach der Lösekann'schen nur sehr gezwungen zu erklären. Von Delépine[3]) wird für Dinitrosopentamethylentetramin die Formel

$$CH_2\begin{matrix}\diagup N\text{———}CH_2-N\diagdown\text{———}NO\\ \diagdown N\diagdown\!\!\!>CH_2\quad\quad\;\; >CH_2\\ \quad N\diagup\text{———}CH_2-N\diagup\text{———}NO\end{matrix}$$

, von R. Cambier und A. Brochet[4])

$$N\begin{matrix}\diagup CH_2-N\diagdown NO\\ -CH_2-N\diagdown\!>CH_2\\ \quad\quad\quad\;\; >CH_2\\ \diagdown CH_2-N-NO\end{matrix}$$

angegeben.

Nach der neuen Formel ist die Absplitterung eines Kohlenstoffatoms, die das Gefüge der anderen 5 unverändert lässt, verständlich, um so mehr, als die Zersetzung, die das Nitrosoderivat durch kochende Salzsäure erleidet, mit dieser Anschauung im Einklang steht:

$$\underset{\diagdown\;NH\;\diagup}{CH_2-CH}-\underset{|\atop NH\atop |\atop NO}{CH}-\underset{|\atop NH\atop |\atop NO}{CH}-\underset{\|\atop NH}{CH}$$

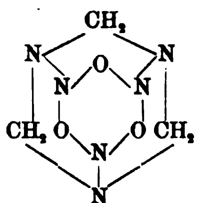
zerfällt in

[1]) A. Brochet u. R. Cambier, Compt. rend. 120, 557—560.
[2]) Griess u. Harrow, Ber. 21, 2737; F. Mayer, das. S. 2883 u. 2983.
[3]) Compt. rend. 120, 197—199.
[4]) Compt. rend. 120, 105—107; conf. auch Scharff u. Duden, Ann. Chem. 288, 224.

$2NH_3$, $4N$ und $5CH_2O$. Aus dem Körper kann nach einem Duden'schen Patent[1]) durch Reduction leicht Hydrazin dargestellt werden. Den Diazobenzolderivaten des Hexamethylentetramins, die leicht in $2NH_3$, $2C_6H_5NH_2R$ und $4N$ zerfallen, geben wir folgerichtig die Formel

```
CH₂—CH—CH—CH—CN
  \ /   |   |   ||
  NH   NH  NH   NH .
        |   |
      RN₂  N₂R
```

Das sogenannte Trimethylentrinitrosamin wurde v. Mayer[2]) entdeckt, der ihm die Constitutionsformel



zuschreibt, während Cambier und Brochet sowie Scharff und Duden die Formel

```
           CH₂
         /     \
NO—N              N—NO
    |             |
   CH₂           CH₂
      \         /
          N—NO
```

acceptiren. Aber die Annahme eines 6-Ringes ist keinesfalls bewiesen. Aus der neuen Formel ergiebt sich ohne Schwierigkeit die des Trinitrosotrimethylentriamins

```
CH₂—NH—NO
|
CH—NH—NO .
|
CH=N—NO
```

Triäthylentriamin ist nicht nur ein Zersetzungsprodukt des Hexamethylentetramins, sondern geht auch seiner Bildung bei der Reaction zwischen Salmiak und Formaldehyd[3]) voraus. Aus ihm entsteht durch weitere Einwirkung von Ammoniak und Formaldehyd Pentamethylentetramin. Dieser Zusammen-

---

[1]) D.R.P. Nr. 80466 vom 20. Febr. 1894.

[2]) Ber. 21, 2883. Scharff u. Duden irren, wenn sie die Formel

```
NO—N—CH₂—N—NO
   |        |
   CH—N— CH₂
      |
      NO
```

schon Mayer zuschreiben.

[3]) A. Brochet u. R. Cambier, Compt. rend. 120, 557.

hang, auf den bereits **Brochet** und **Cambier** hinweisen, ist nach der von mir aufgestellten Formel

$$\left(\begin{array}{ccc} CH_2-&CH-&CH \\ | & | & \| \\ NH_2 & NH_2 & NH \end{array}\right) \longrightarrow \begin{array}{ccccc} CH_2-&CH-&CH-&CH-&CH \\ \diagdown & \diagup & | & | & \| \\ & NH & NH_2 & NH_2 & NH \end{array}$$

$$\longrightarrow \left.\begin{array}{cccccc} CH_2=&CH-&CH-&CH-&CH-&CH \\ \diagdown & \diagup & | & | & | \\ & NH & NH_2 & NH_2 & NH \end{array}\right)$$

ebenso plausibel wie die Zersetzungsgleichung des Trinitrosotrimethylentriamins, $C_3H_6N_6O_3 = N_6 + 3CH_2O$.

6. **Duden** und **Scharff**[1]) isolirten eine Tribenzoylverbindung des Trimethylentriamins, indem sie eine Mischung von Salmiak und Formaldehyd nach **Schotten-Baumann's** Methode behandelten. Diese Substanz wird man

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CO-NH-CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5-CO-NH-CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5-CO-N=\!=CH \end{array} \quad \text{schreiben müssen.}$$

Dem Additionsprodukt[2]) von Hexamethylentetramin mit Benzoylchlorid kommt vielleicht die Formel

$$\begin{array}{cccccc} CH_2=&C-&CH-&CH-&CH-&CHCl \\ \diagdown & \diagup & | & | & | \\ & NH & NH_2 & NH_2 & NHCOC_6C_5 \end{array} \quad \text{zu.}$$

7. Nach dem D.R.P. Nr. 87933[3]) verbindet sich Hexamethylentetramin mit 2 Mol. Chloral zu einer in Nadeln krystallisirenden, bei 139° — 140° schmelzenden Verbindung. Aus einer Patentanmeldung **Lederer's**[4]) geht hervor, dass sich Hexamethylentetramin auch mit 3 Mol. Chloral vereinigt. Die Existenz dieser Produkte erscheint nach jeder der alten Formeln gleich unmöglich, während sie sich aus meiner Formel ohne Weiteres ergiebt:

$$\begin{array}{l} CH_2=C-CH-CH\text{———}CH-CH=NH \\ \quad\diagdown\diagup \quad | \qquad\qquad | \\ \quad\; NH \quad NH \qquad\quad NH \qquad\qquad , \text{ resp.} \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad | \\ \quad CH_3-CHOHOH-CH-COH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2=C-CH\text{————}CH\text{————}CH\;-CH \\ \quad\diagdown\diagup \qquad\quad | \qquad\qquad | \qquad \| \\ \quad\;\; N \qquad\quad NH \qquad\quad NH \quad NH \;. \\ \quad\;\; | \qquad\qquad | \qquad\qquad | \\ OH-CH-CCH_3OH-CH-CCH_3OH-CH-CCH_3 \end{array}$$

---

1) Ann. Chem. 288, 226ff.

2) L. **Hartung**, dies. Journ. [2] 46, 1—20. Bei dieser Gelegenheit sei daran erinnert, dass die Eigenschaft, mit Benzoylchlorid lose Additionsprodukte zu bilden, verschiedenen sauerstoffhaltigen und sauerstofffreien Basen zukommt, z. B. dem Amarin, gewissen Phenylhydrazonen, Pyrazolderivaten (**Knorr**, Ann. Chem. 293, 42ff.) etc.

3) Patent vom 1. Sept. 1895, Höchster Farbenwerke.

4) B. Nr. 10631.

Durch diese Körper scheint die Anwesenheit von mindestens 3 Imid- oder Amidgruppen im Hexamethylentetramin festgestellt zu sein.

8. Durch Erhitzen von Chloressigester mit Hexamethylentetramin erhielt Hartung[1]) das Reactionsprodukt $C_{14}H_{25}N_8ClO$ d. h. $(C_6H_{12}N_4)_2.C_2HOCl$. Wie Jodmethyl lagert sich auch Chloressigester an die Base an. Dieses Zwischenprodukt

```
CH2=C—CH—CH—CH—CHCl
    \/    |    |    |
    NH2   NH2  NH   NHCH2CO2CH3
```

reagirt dann unter Austritt vor Alkohol mit einem zweiten Molekül Hexamethylentetramin zu

```
CH2=C—CH—CH—CHCl
    \/    |    |
    NH    NH   NH—CH2—CO—C6H11N4.
```

9. Bei der Behandlung[2]) von Hexamethylentetramin mit Zink und Salzsäure entsteht neben Ammoniak auch Methylamin. Hierbei wird die Gruppe CH=NH reducirt und dann abgespalten oder die Verbindung wird durch die Säure in ihre Componenten zerlegt, die nunmehr bei der Reduction ebenso Methylamin geben, wie man ganz allgemein Aldehydammoniake zu primären Aminen reduciren kann.[3])

10. Durch Einwirkung von Acetessigester[4]) auf Hexamethylentetramin entsteht Hydrolutidincarbonsäureester und Lutidincarbonsäureester. Es ist klar, dass diese Reaction nur eine Modification der Hantzsch'schen Pyridinsynthese ist, bei der Formaldehyd und Ammoniak in bequemer Form zur Anwendung kommen.

Nach meiner Meinung werfen obige Ausführungen auf die Constitution des Hexamethylentetramins einiges Licht. Die neue Formel, die augenblicklich der beste Ausdruck für die Reactionen des Hexamethylentetramins sein dürfte, wird schon dann ihre Schuldigkeit gethan haben, wenn sie zu neuen, zum Theil sehr nahe liegenden Versuchen anregt. Jedenfalls müssen wir von einer Formel des Hexamethylentetramins verlangen, dass sie 1. die Beziehung des Körpers zur Zuckergruppe zum Ausdruck bringt, 2. die verschiedene Function der Stickstoffatome deutet, 3. die zahlreichen Additionsprodukte des Hexamethylentetramins und ihre verschiedene Stabilität, sowie 4. die Bildung von Tri-, resp. Pentaminderivaten (oder Zwischenprodukten) erklärt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **46**, 3.

[2]) A. Trillat u. Tayollat, Compt. rend. **117**, 628; A. Trillat, Bull. [3] **13**, 689.

[3]) D.R.P. Nr. 73812 vom 9. August 1893, Höchster Farbwerke und Trillat a. a. O.

[4]) Griess u. Horton, Ber. **21**, 2740.

Ueber die Herstellung von Jodoform auf elektrolytischem Wege;

von

F. Foerster und W. Meves.

(Mittheilung aus dem anorgan.-chem. Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)

Vor Jahresfrist wurden auf Veranlassung des einen von uns von Hrn. Dr. A. Neubert Versuchsreihen über die elektrolytische Darstellung des Jodoforms ausgeführt, für welche damals in der Litteratur nur die Angaben des Patentes der Chemischen Fabrik auf Actien, vormals E. Schering[1]), vom Jahre 1884 bestanden. Nach diesem soll man Jodoform durch Elektrolyse einer von Kohlensäure durchströmten alkoholischen Jodkaliumlösung gewinnen. Hr. Dr. Neubert fand, dass mit diesen Angaben die Bedingungen für die elektrolytische Jodoformdarstellung keineswegs erschöpft seien, sondern dass man sich bei dieser der gewöhnlichen Arbeitsweise für die Erzeugung der genannten Verbindung insofern anlehnen muss, als man zweckmässig dem Elektrolyten von vornherein reichliche Mengen kohlensauren Alkalis zusetzt und ihn auf einer Temperatur von 60°—67° erhält. Als geeignet erwies sich eine Lösung, welche auf 100 Grm. Wasser 5 Grm. Soda, 16 Grm. Jodkalium und 10 Grm. Alkohol enthielt. Es wurde bei etwa 3 Amp/qdm Stromdichte gearbeitet mit etwa 200 Ccm. des Elektrolyten; die Versuchsanordnung entsprach der weiter unten zu beschreibenden; es erwies sich als nothwendig, den Angaben des erwähnten Patentes entsprechend, einen nicht allzu schwachen Kohlensäurestrom durch den Elektrolyten zu senden, da anderenfalls die Stromausbeuten an Jodoform erheblich hinter den von der Theorie verlangten zurückblieben.

Diese Versuche fanden in Folge Uebertritts des Hrn. Dr. Neubert in die Praxis ihren Abschluss nicht.

Inzwischen haben die Herren Elbs und Herz[2]) das gleiche

---

[1]) D.R.P. Nr. 29771.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 113.

Gebiet bearbeitet. Ihre Ergebnisse stimmen in wesentlichen Punkten mit den obigen überein, sie arbeiten bei 60° mit einer Lösung, welche 6 Grm. Soda, 10 Grm. Jodkalium, 20 Ccm. 96procnt. Alkohol auf 100 Ccm. Wasser enthält, wenden aber Stromdichten nicht über 1 Amp/qdm an und erklären das Einleiten von Kohlensäure für unnöthig. Wesentlich zur Klärung des letzteren Punktes haben wir, trotz der so gründlichen und erfolgreichen Bearbeitung des vorliegenden Gebietes durch die genannten Herren, die früheren Versuche wieder aufgenommen und erweitert, und wollen im Folgenden die dabei gewonnenen Erfahrungen mittheilen.

Für die Theorie des Vorganges der Jodoformbildung kommen zwei Gleichungen in Betracht:

$$1.\quad C_2H_6O + J_8 + H_2O = CHJ_3 + H_2CO_2 + 5\,HJ.$$

$$2.\quad C_2H_6O + J_{10} + H_2O = CHJ_3 + CO_2 + 7\,HJ.$$

Die Herren Elbs und Herz entscheiden sich für die letztere, da sie keine Ameisensäure in der vom Jodoform abfiltrirten Lösung nachweisen konnten; wir können diesen Befund nur bestätigen und werden daher ebenfalls Gleichung 2 der Berechnung der theoretischen Stromausbeuten zu Grunde legen.

Bei unserer Versuchsanordnung benutzten wir als Gefäss für die Elektrolyse einen etwa 500 Ccm. fassenden kleinen Batteriebecher, in welchem sich 400 Ccm. des 60 Grm. Jodkalium, 20 Grm. Soda und 80 Ccm. Alkohol enthaltenden Elektrolyten befanden. Er war von einem stets auf 60°—65° gehaltenen Wasserbade umgeben und mit einem grossen Gummistopfen dicht abzuschliessen. Durch diesen hindurch gingen die in Glasröhren eingeschmolzenen Zuleitungsdrähte zu den senkrecht einander parallel aufgehängten Elektroden, von denen die mittlere mit einer wirksamen Oberfläche von 85 Qcm. als Anode diente; sie bestanden alle aus Platin, doch können als Kathoden ebenso gut auch Bleibleche dienen. Die Kathoden wurden mit Pergamentpapier umhüllt. Zwischen den Elektroden waren zwei Gaszuleitungsrohre angebracht, und endlich trug der Gummistopfen noch ein Gasableitungsrohr. An diese Zersetzungszelle waren ausser Strom- und Spannungsmesser ein Knallgasvoltameter nach Oettel und

ein Kupfervoltameter angeschlossen; durch letzteres wurde die verbrauchte Strommenge bestimmt, und ersteres gestattete in jedem Augenblick durch Vergleich der von ihm mit der in der Zelle entwickelten Wasserstoffmenge den Vorgang zu überwachen. Verläuft derselbe ganz glatt, so wird in der Zelle und im Knallgasvoltameter in derselben Zeit genau die gleiche Menge Wasserstoff auftreten; ein Fehlbetrag des letzteren in der Zelle deutet auf eine stattfindende Reduction hin; es soll dieser Fehlbetrag im Folgenden stets in Hunderttheilen des vom Knallgasvoltameter gelieferten Wasserstoffs angegeben werden.

Der wesentliche Unterschied unserer Versuchsanordnung gegenüber derjenigen der Herren Elbs und Herz besteht darin, dass wir von der Anwendung einer die Anode vom Kathodenraum abschliessenden Thonzelle ganz absehen, und nur die Kathoden mit Pergamentpapier umhüllen. Unterbleibt diese Vorsichtsmassregel, so dringen nicht unerhebliche Antheile des an der Anode freiwerdenden Jods nach der Kathode und setzen sich mit dem hier entstandenen Kalihydrat um, ehe sie Zeit und Gelegenheit gefunden haben, an der Bildung von Jodoform Theil zu nehmen. Eine Reduction des letzteren an der Kathode dürfte, wenn sie überhaupt eintritt, nur in sehr untergeordnetem Maasse stattfinden.

Dass die Schutzwirkung der Umhüllung mit Pergamentpapier eine befriedigende ist, zeigen folgende mit einer Stromdichte von 1 Amp/qdm ausgeführten Versuche:

	Stromausbeute an Jodoform:	Wasserstofffehlbetrag:
Kathode nicht umhüllt	49,8 %	28 %
Kathode umhüllt. . .	97,1 „	0,4 „.

Hinsichtlich seiner Dauerhaftigkeit hat sich das Pergamentpapier für den in Rede stehenden Zweck ganz ausgezeichnet bewährt; konnten wir doch alle unsere Versuche mit derselben Umhüllung durchführen, ohne dass diese schadhaft wurde.

Der grosse Vortheil der von uns gewählten Anordnung besteht nun darin, dass wir mit derselben die gleiche Jodoformmenge mit erheblich geringerem Aufwande an elektrischer

Energie darzustellen vermögen als die Herren Elbs und Herz mit der ihrigen. Da nämlich eine Zwischenschaltung von Pergamentpapier den Widerstand einer Zersetzungszelle nur unerheblich erhöht, kann man in diesem Falle mit viel geringeren Spannungen auskommen, als sie für die gleichen Stromstärken bei Anwendung einer Thonzelle nothwendig waren. Die Oberfläche der Anode war bei den Versuchen der Herren Elbs und Herz derjenigen der unseren etwa gleich; es wurden bei ihnen zur Erzielung einer Stromstärke bis zu 2 Ampère 4 Volt, von 2,5 bis 3 Ampère 6 Volt Spannung gebraucht, während diese für die genannten Stromstärken bei unserer Versuchsanordnung nur 2 bis 2,5 Volt betrug, was eine Ersparniss von 50 % bis 60 % an elektrischer Energie bedeutet.

Weiterhin aber bedingte, wie sich zeigte, die Verschiedenheit der Versuchsanordnung den oben gekennzeichneten Unterschied in der Arbeitsweise der Herren Elbs und Herz von der unseren. Das an der Kathode frei werdende Alkalihydrat wird bei der grossen Wanderungsgeschwindigkeit der Hydroxylionen sicherlich nach einiger Zeit auch in einer die Anode abschliessenden Thonzelle auftreten. Zunächst aber muss, um die bei dem Vorgange entstehenden Mengen freier Säuren (siehe obige Gleichungen) abzustumpfen und der Anodenflüssigkeit eine gewisse geringe Alkalität zu bewahren, ihr dauernd Soda zugeführt werden, wie es die Herren Elbs und Herz auch empfehlen. Lässt man aber die Thonzelle fort, so hindert nichts das an der Kathode entstehende freie Kalihydrat, sich mit der Anodenflüssigkeit zu vermischen und die Entstehung freier Säure zu verhindern. Wie aber Gleichung 2 zeigt, treten auf 10 an der Anode abgeschiedene Aequivalente Jod nur 9 Aequivalente Säure auf, wenn dieses mit dem Alkohol unter Jodoformbildung sich umsetzt, während an der Kathode ja gleichzeitig auch 10 Aequivalente freies Kali sich bilden. Es wird also bei der Art und Weise, wie wir die elektrolytische Darstellung des Jodoforms vornehmen, freies Alkalihydrat in der Lösung erscheinen. Da aber auch dieses, wie alsbald gezeigt werden soll, die Stromausbeuten an Jodoform beeinträchtigt, so ist es nöthig, dasselbe durch Einleiten eines Kohlensäurestroms in den Elektrolyten in dem Maasse, wie es sich bildet, in Carbonat überzuführen. Man sieht,

obgleich die Herren Elbs und Herz die Anwendung der Kohlensäure für überflüssig erklären, besteht doch zwischen ihren und unseren, die Angaben des Schering'schen Patentes bestätigenden Erfahrungen kein eigentlicher Gegensatz, es wird vielmehr in beiden Fällen auf verschiedenen, den Versuchsanordnungen entsprechenden Wegen das gleiche als wichtig erkannte Ziel angestrebt, die Anodenflüssigkeit auf einer gewissen geringen Alkalität zu erhalten.

Dass kaustisches Alkali die Jodoformbildung ebenso verhindert, wie kohlensaures Alkali sie befördert, weiss man seit lange. Dies bestätigt auch ein Versuch, bei welchem in der zu elektrolysirenden Jodkaliumlösung die Soda durch die äquivalente Menge Kalihydrat ersetzt wurde. Bei 2 Amp / qdm Stromdichte war nach 4 Stunden die Stromausbeute an Jodoform sehr gering, nämlich 4,6 %; dagegen betrug der Wasserstofffehlbetrag im Mittel 45 % und an Kaliumjodat waren etwa 13 % der vom Strom erzeugbaren Menge am Schluss des Versuchs in der Lösung. Auch die Alkalität der letzteren war ein wenig herabgegangen, und in der Lösung fand sich Essigsäure vor, deren Entstehung jedenfalls nicht auf eine Einwirkung des Luftsauerstoffs zurückzuführen ist, da während des ganzen Versuchs Wasserstoff durch den Apparat geleitet wurde. Man sieht also, dass bei Gegenwart von Kalihydrat die Elektrolyse einer Jodkaliumlösung trotz der Anwesenheit von Alkohol im Wesentlichen jodsaures Kalium und fast kein Jodoform giebt. Von jenem Salz bleiben freilich nur verhältnissmässig geringe Mengen in der Lösung, der grössere Theil unterliegt, selbst wenn die Kathoden mit Pergamentpapier umhüllt sind, der Reduction; dies ist durch besondere Versuche dargethan worden. Man könnte glauben, dass die Wirkung des Kalihydrats gegenüber derjenigen der Soda bei der Elektrolyse des Jodkaliums eine ähnliche sei, wie sie es nach den schönen Versuchen von Oettel[1]) bei der Elektrolyse des Chlorkaliums ist, indem sie hier die Bildung des Chlorats sehr befördert. Diese Vermuthung hat sich jedoch nicht bestätigt, da die bei der Elektrolyse von Jodkaliumlösungen erzeugten Mengen von Kaliumjodat sich nicht ändern, ob man in

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1, 474.

ursprünglich neutraler oder in alkalisch gemachter Lösung arbeitet.[1])

Es ist jedoch sehr wohl denkbar, dass der Unterschied im Verhalten von kaustischem und kohlensaurem Alkali bei der Jodoformbildung daher rührt, dass ersteres mit viel grösserer Geschwindigkeit als letzteres freies Jod in unterjodigsaures Alkali überzuführen vermag. Dass, wie man wohl auch allgemein annimmt, dieses und nicht etwa freies Jod selbst für die Entstehung des Jodoforms wesentlich ist, folgt daraus, dass eine alkoholische Jodkaliumlösung bei Abwesenheit von kohlensaurem Alkali bei der Elektrolyse kein Jodoform giebt.

Die Alkalihypojodite sind durch ihre Fähigkeit, Indigolösungen sofort zu entfärben, gut gekennzeichnet.[2]) Als wir je 0,5 Grm. festes Jod in kleinen Kryställchen ein Mal mit 20 Ccm. $^1/_4$-normaler Kalilauge, das andere Mal mit der entsprechenden Menge Kaliumcarbonatlösung unter lebhaftem Rühren genau 2 Minuten lang behandelten, entstand in 5 Ccm. soviel Hypojodit, dass es im ersteren Falle 43,5 Ccm., im letzteren Falle 6,4 Ccm. einer sehr verdünnten Indigolösung entfärbte; bei Gegenwart von Kalihydrat war also in der gleichen Zeit eine erheblich stärkere Lösung von Hypojodit entstanden als bei Anwesenheit von Kaliumcarbonat.

Eine bestimmte Concentration des Hypojodits mag nun bei einer gegebenen Concentration des Alkohols für die Entstehung des Jodoforms die günstigste sein; bildet sich in der Zeiteinheit an einer Stelle viel mehr, als sich in derselben hier mit dem Alkohol umzusetzen vermag, so folgen erhebliche Theile des Hypojodits ihrer Neigung, in Jodat überzugehen, und andere wirken in Folge ihrer höheren Concentration anders auf Alkohol ein, als für die Jodoformbildung nöthig ist: sie erzeugen die kleinen Mengen von Essigsäure, deren oben Erwähnung geschah.

Auch die verhältnissmässig kleinen Mengen freien Kalis, welche bei der Jodoformbildung durch Elektrolyse auftreten, werden, wie sich erwarten lässt, in der soeben erörterten Weise wirken; ihr Einfluss muss sich durch eine Verminderung

---

[1]) Die hierauf bezüglichen Versuche sollen bald eingehend in anderem Zusammenhange mitgetheilt werden.

[2]) Vergl. R. L. Taylor, Chem. News 76, 17.

der Stromausbeute an Jodoform und ein Ansteigen des Fehlbetrages an Wasserstoff in der Zersetzungszelle kund geben. Die folgenden drei Versuchsreihen, welche in der oben beschriebenen Weise ausgeführt wurden, geben hierüber Aufschluss. Bei der ersten wurde die Elektrolyse unter langsamem Durchleiten von Kohlensäure ausgeführt; bei der zweiten wurde Wasserstoff und nur zuletzt, bei Versuch Nr. 6, Kohlensäure eingeleitet, und bei der dritten wurde anfangs (Versuch Nr. 7 und 8) und zum Schluss (Versuch Nr. 11) im Kohlensäurestrom, dazwischen im Wasserstoffstrom gearbeitet. Zu jeder Versuchsreihe wurde eine frische Lösung von der oben erwähnten Zusammensetzung angewandt und erhielt während der Versuche nach je 8 Ampèrestunden einen Zusatz von 20 Ccm. Alkohol, und jedesmal nach Entfernung des entstandenen Jodoforms von so viel Jodkalium als jenem entsprach. Die Stromdichte betrug durchgehends etwa 2 Amp/qdm. Bei Versuchsreihe 1 und 2 wurde je dreimal bei jedem Versuch die aus der Zersetzungszelle entweichende Wasserstoffmenge mit der im Knallgasvolltameter entwickelten verglichen, wobei sich meist kleine Schwankungen zeigten; die angegebenen Werthe stellen die Grenzen dar, zwischen denen die Ergebnisse lagen. Am Schlusse der Versuche wurde die in der Lösung vorhandene Jodatmenge bestimmt.

Versuchs-Nr.	Kupfermenge im Kupfervoltameter in Grammen	Erhaltene Jodoformmenge in Grammen	Ausbeute an Jodoform in Hunderttheilen der Theorie	Wasserstofffehlbetrag in Hunderttheilen	Menge des am Schluss des Versuchs in der Lösung enthaltenen Kaliumjodats in Grammen
			Versuchsreihe 1.		
1	11,1	10,8	78,2	5,0—4,4	0,9
2	11,5	11,5	80,5	1,0—4,1	0,4
3	11,0	12,7	93,0	0,8—3,8	0,3
			Versuchsreihe 2.		
4	17,7	12,9	58,4	4,6—5,8	1,5
5	23,9	16,2	54,4	8,2—11,8	3,1
6	22,7	22,5	79,2	7,1—5,4	0,6
			Versuchsreihe 3.		
7	9,6	9,2	77,1	—	—
8	11,7	12,7	87,5	—	—
9	10,1	7,8	58,2	—	—
10	8,8	6,5	59,4	—	—
11	9,3	8,9	77,0	—	—

Die Ergebnisse dieser Beobachtungsreihen stehen mit dem, was aus den obigen Darlegungen zu erwarten war, im Einklange und zeigen deutlich, dass das Einleiten von Kohlensäure in den Elektrolyten bei unserer Versuchsanordnung für die Erzielung guter Ausbeuten an Jodoform keineswegs unwesentlich ist.

Ein Verhalten, wie es in der Versuchsreihe 3 zum Ausdruck gelangt, beobachtet man nun aber häufig nicht; als wir in der Reihe 1 die Lösung weiter als es dem Versuch Nr. 3 entspricht, unter Einleiten von Wasserstoff an mehreren auf einander folgenden Tagen noch je 4 Stunden der Elektrolyse unterwarfen, blieben die Stromausbeuten auf etwa 80% und der Wasserstoffehlbetrag durchschnittlich auf 4,5%. Es zeigte sich jedoch hierbei immer, dass die Lösungen, welche am Schluss des vorangehenden Versuchs während des Stromdurchganges in Folge von schnellem Verbrauch des an der Anode auftretenden freien Jods farblos geblieben waren, bei Beginn eines neuen sich zunächst durch freies Jod ziemlich stark braun färbten, was sie sonst nur beim Einleiten überschüssiger Kohlensäure thaten. Erst nach einiger Zeit verschwand diese Braunfärbung wieder.

Zur Aufklärung dieser Erscheinung wurde eine grosse Zahl von Versuchen angestellt. Es zeigte sich dabei, dass ein Zusatz von Alkali schnell die Braunfärbung beseitigte, und dass sie ausblieb, wenn die fragliche Lösung auch in der Zeit nach Unterbrechung jedes Versuchs bis zum Beginn eines neuen vom Luftzutritt möglichst abgeschlossen gehalten wurde. Wir glauben, dass, als die alkoholischen Jodkaliumlösungen über Nacht an der Luft stehen blieben, in ihnen Essigsäure entstanden ist, welche einen gewissen Theil des Sodagehalts in Bicarbonat verwandelt hat. Reicht dessen Menge aus, um das bei der Elektrolyse entstehende Kalihydrat zu binden, so wird auch bei Unterlassung des Einleitens von Kohlensäure eine Herabminderung der Stromausbeute an Jodoform nicht eintreten.

Es ist nun sehr wohl denkbar, dass gelegentlich bei dauernder Elektrolyse einer alkoholischen Jodkaliumlösung an der Luft so viel Essigsäure sich bildet, dass das Einleiten von Kohlensäure unterbleiben kann; es ist aber auch klar, dass

ein solcher Weg für die Absättigung des frei werdenden Kalis keineswegs ausreichende Sicherheit bieten kann.

Die Menge der in einer gegebenen Zeit in den zur Jodoformgewinnung dienenden Elektrolyten einzuleitenden Kohlensäure hängt natürlich von der Menge in Carbonat überzuführenden Alkalis, also von der gewählten Stromstärke ab. Man darf ihre Menge nicht allzu sehr steigern, da sonst die Lösung durch freies Jod sich braun färbt, und auch dies eine Verminderung der Stromausbeute an Jodoform herbeizuführen geeignet ist. Die günstigsten Verhältnisse liegen nach unseren Beobachtungen dann vor, wenn eine kleine Menge Bicarbonat zugegen ist und die Lösung während der Elektrolyse eine blassgelbe bis strohgelbe Farbe zeigt. Dieser Zustand lässt sich verhältnissmässig am leichtesten bei etwas höheren Stromdichten innehalten. Während in der von Versuch Nr. 11 übrig bleibenden Lösung bei einer Stromdichte von etwa 3 Amp / qdm unter Einleitung eines sehr schwachen, zeitweise unterbrochenen Kohlensäurestroms eine Ausbeute an Jodoform von nur 56 % der der Strommenge entsprechenden erzielt wurde, stieg diese bei einem erneuten Versuch auf 73 %, als durch einen lebhafteren Kohlensäurestrom die Lösung auf schwach gelber Farbe erhalten wurde. Natürlich wird sich der Einfluss freien Kalis bei einer gegebenen Stromstärke um so fühlbarer machen, je geringer die Menge des Elektrolyten ist, in je grösserer Concentration es also auch auftritt.

Je höher die angewandte Stromdichte überhaupt ist, um so mehr sind Unregelmässigkeiten im Verlauf der im Elektrolyten sich abspielenden Vorgänge möglich. Deshalb sinkt die Stromausbeute an Jodoform nicht unwesentlich mit der Stromdichte. Unsere Erfahrungen stehen hier im guten Einklange mit denen der Herren Elbs und Herz, wenn man unter ihren den Einfluss der Stromdichte betreffenden Beobachtungen diejenigen zum Vergleich heranzieht, welche nach längerer Versuchsdauer bei jeder Stromdichte die höchsten Werthe für die Stromausbeuten lieferten. Bei gut geleiteter Operation erhielten wir:

bei 1 Amp/qdm 95 %—97 %,
„ 2 „ „ 80 „ —93 „ ,
„ 3 „ „ 73 „ —79 „ ,

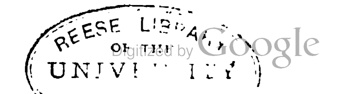
der der angewandten Strommenge entsprechenden Ausbeute an Jodoform.

Schliesslich haben wir auch die Frage ins Auge gefasst, inwieweit eine continuirliche Darstellung des Jodoforms nach unserer Arbeitsweise möglich sei. In dem Maasse als in einem und demselben Elektrolyten Jodkalium in Jodoform verwandelt wird, reichert sich in ihm kohlensaures Kalium an. Es war somit zu entscheiden, wie weit dies geschehen kann, ohne dass dadurch die Ausbeuten an Jodoform sich verringern. Bei den längsten Versuchsreihen, welche mit dem gleichen Elektrolyten unter stetem Ersatz des zur Jodoformbildung verbrauchten Jodkaliums ausgeführt wurden, haben wir mit der Stromdichte 2 Amp/qdm bei einem dauernden Gehalt von 60 Grm. Jodkalium in 400 Ccm. der Lösung ein Mal 59 Grm., das andere Mal 66 Grm. Jodoform allmählich erhalten, welche einem Verbrauch von 75, bezw. 83 Grm. Jodkalium entsprechen, d. h. 55 %—58 % des der Lösung im Ganzen zugeführten Jodkaliums. In keinem Falle machte sich eine deutliche Verminderung der Stromausbeute bemerkbar; dies stimmt ziemlich überein mit den Ergebnissen der Herren Elbs und Herz, welche fanden, dass bei einer Stromdichte von 0,5 Amp / qdm eine Verdoppelung des Sodagehaltes des Elektrolyten nur wenig an der Jodoformausbeute ändert. Es wurde nun weiterhin dem Elektrolyten so viel Kaliumcarbonat zugesetzt, als entstanden wäre, wenn man in die Lösung im Lauf der Elektrolyse allmählich 300 Grm. Jodkalium eingetragen hätte, so dass, wenn schliesslich der Gehalt des Elektrolyten an diesem Salz immer noch 60 Grm. betragen hätte, 80 % des angewandten Jodkaliums in Jodoform verwandelt wären; die Lösung enthielt dann in 100 Ccm. ausser den ursprünglich zugefügten 5 Grm. Soda 25 Grm. Kaliumcarbonat, sowie, wie erwähnt, 15 Grm. Jodkalium. Bei einer Stromdichte von 2 Amp/qdm betrug die Stromausbeute dann aber nur 43 % und der Wasserstofffehlbetrag 34 %; während sonst das Jodoform inmitten der Lösung auskrystallisirte und sich am Boden der Zersetzungszelle ansammelte, trat es bei diesem Versuch als dichte, die Anode bedeckende Krusten auf, welche sich von Zeit zu Zeit ablösten und deutlich Einschlüsse von freiem Jod zeigten. Man wird also

zweckmässig eine so starke Anreicherung von kohlensaurem Alkali vermeiden, wie sie bei diesem Versuch gewählt war.

Man kann nun aber vorher am geeigneten Punkte mit dem weiteren Zusatz des Jodkaliums zum Elektrolyten aufhören, und versuchen, die von diesem Salze noch in der Lösung vorhandene Menge vollends in Jodoform überzuführen. Eine Verminderung des Jodkaliums bis auf 5 Grm. in 100 Ccm. brachte nach den Ergebnissen der Herren Elbs und Herz bei der Stromdichte von 0,5 Amp/qdm ein Herabgehen der Stromausbeute an Jodoform auf 56,2 % hervor, während gleichzeitig die Menge des entstandenen Kaliumjodats stark in die Höhe ging. Als wir eine Lösung, welche neben der üblichen Menge Soda und Alkohol nur 4 Grm. Jodkalium in 100 Ccm. enthielt, bei 2 Amp / qdm Stromdichte 4 Stunden lang der Elektrolyse unterwarfen, entstanden 2,8 Grm. Jodoform, entsprechend 28,4 % der zu erwartenden Stromausbeute, und der Wasserstofffehlbetrag stieg auf 37 %. Man sieht, die Ausnutzung der letzten Antheile des Jodkaliumgehaltes der Lösung zur Jodoformbildung erfolgt nur unter verhältnissmässig grossem Aufwande an elektrischer Energie, und man wird wohl gut daran thun, auf sie zu verzichten. Immerhin aber dürfte es bei dem elektrolytischem Verfahren gelingen, etwa 80 % der aufgewandten Jodkaliummenge in Jodoform zu verwandeln, wenn man anfangs den Jodkaliumgehalt der Lösung constant erhält und dann, von einem geeigneten Zeitpunkte an, den weiteren Jodkaliumzusatz unterbricht und den Rest des Salzes, soweit thunlich, in Jodoform verwandelt. Versuche darüber, welches der beste Weg zur Aufarbeitung der schliesslich verbleibenden Mutterlaugen auf das in ihnen noch vorhandene Jod ist, haben wir nicht angestellt, doch ist zu vermuthen, dass die bei Abnahme des Jodkaliumgehaltes reichlicher auftretenden Jodatmengen in dieser Hinsicht vortheilhaft sein werden.

Dresden, den 31. Oktober 1897.



Ueber die Constitution von Hexahydrobenzol;

von

N. Kijner.

In meiner Abhandlung: „Ueber die Constitution von Hexahydrobenzol“, die vor 3 Jahren veröffentlicht wurde[1]), verglich ich das von mir erhaltene Hexahydrobenzol mit Hexamethylen, damals von v. Baeyer beschrieben[2]), und kam zur Ueberzeugung, dass die physikalischen und chemischen Unterschiede zwischen Hexahydrobenzol und Hexamethylen sich nur durch Structurverschiedenheit erklären lassen. v. Baeyer liess keine Structurverschiedenheit zu[3]) und erklärte die physikalischen und chemischen Unterschiede durch dem Hexahydrobenzol wahrscheinlich beigemengtes Hexan.

Die Darstellung von Hexahydrobenzol ist von mir ausführlich im Journ. der russ. physik.-chem. Gesellsch. beschrieben[4]), dort sind auch Beweise dafür beigebracht, dass das von mir erhaltene Hexahydrobenzol frei von Hexan war, es löste sich vollständig in rauchender Salpetersäure auf; Hexan müsste zurückbleiben. Ein Volum Hexan mit 20 Volum rauchender Salpetersäure wurde in einer zugeschmolzenen Röhre 3 Jahre lang stehen gelassen; das Volum des Hexans änderte sich fast nicht. Ich constatirte damals die Thatsache, dass Hexahydrobenzol und Hexamethylen isomer sind und machte die Annahme, dass Hexahydrobenzol identisch sei mit Methylpentamethylen, mit dem es den gleichen Siedepunkt besitzt.

In dieser Arbeit bringe ich neue experimentelle Angaben, die meine Ansicht über die Constitution von Hexahydrobenzol bestätigen.

Zur Darstellung von Hexahydrobenzol befolgte ich den gleichen Weg wie früher. Ich erwärmte Benzol mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 ungefähr 24 Stunden lang in zugeschmolzener Röhre auf 280°. Der erkaltete

[1]) Journ. d. russ. physik.-chem. Gesellsch. 1894, S. 375.

[2]) Ann. Chem. **278**, 88.

[3]) Das sieht man daraus, dass er sein Präparat einmal Hexahydrobenzol und ein anderes Mal Hexamethylen nannte.

[4]) **23**, 20; **24**, 450.

Kohlenwasserstoff wurde durch rothe Salpetersäure bei 0° gereinigt. Er destillirte fast vollständig bei 72°—73° und 752 Mm. über. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1088 Grm. Substanz gaben 0,1421 Grm. H_2O u. 0,3413 Grm. HO_2.

	Berechnet für C_6H_{12}:	Gefunden:
C	85,71	85,50 %
H	14,29	14,50 „ .

Die Dichte des Kohlenwasserstoffs ist $d\frac{20}{0} = 0{,}7489$,

Brechungsexponent bei 20° . . . . $n_D = 1{,}4101$.

Somit ist die molekulare Refraction nach der Gleichung

$$M_D = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right] \frac{P}{d} = 27{,}80.$$

Die theoretisch berechnete molekulare Refraction für cyclische Kohlenwasserstoffe C_6H_{12} ist gleich 27,61.

Der Kohlenwasserstoff löst sich vollständig in rauchender Salpetersäure auf, ähnlich dem Präparat von Hexahydrobenzol, das von mir schon früher beschrieben wurde.[1]) Die Reaction verläuft ohne Abkühlen und beim Umschütteln so stürmisch, dass eine Explosion entstehen kann. Zu meiner Verwunderung finde ich diese Angaben schon von N. Zelinsky[2]) veröffentlicht. Dieser beschreibt die Reaction von rauchender Salpetersäure auf einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_{12} und Siedep. 71,5°—72,5°, der durch die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Hexamethylen erhalten wurde und bemerkt dabei: „ebenso verhält sich zu Salpetersäure das Hexahydrobenzol (Siedep. 72°—73° und spec. Gew. $d\frac{20}{4} = 0{,}7484$) von Kijner“. Es folgt ein Citat aus meiner Arbeit.[3]) In der citirten Arbeit ist aber die Rede von Hexahydrobenzol mit dem Siedepunkt 69°—71° und einer Dichte von 0,7359 bei 20°. Ueber die Reaction von rauchender Salpetersäure auf neuerdings von mir hergestelltes Hexahydrobenzol erfuhr Zelinsky privatim.

In dieser Arbeit benutzte ich ein Präparat von Hexahydrobenzol, das ich ebenfalls durch rothe Salpetersäure, die mit 2 Volumen gewöhnlicher conc. Salpetersäure vermischt war,

---

[1]) A. a. O.

[2]) Ber. **30**, 387.

[3]) Journ. d. russ. physik.-chem. Gesellsch. 1894. 375.

gereinigt hatte. Es destillirte fast vollständig bei 71°—73° über, und nur ein unbedeutender Theil ging bei 73°—76° über. Die Dichte war sehr ähnlich der des von mir früher erhaltenen Präparates:

$$d_0^0 = 0{,}7648, \quad d\frac{20}{0} = 0{,}7486.$$

Das synthetische Hexamethylen siedet bei 81°—82°; $d\frac{20}{4} = 0{,}7764$ (Zelinsky) und zeichnet sich durch seine Resistenz gegen kalte Salpetersäure aus (v. Baeyer, Zelinsky). Dem gegenüber verhält sich das synthetische Methylpentamethylen von W. Markownikoff[1]), das durch Reduction des Jodderivates

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad \searrow CHJ \\ \quad\;\; CH-CH_2 \nearrow \end{array}$$

vermittelst eines Zink-Kupferpaares erhalten wurde, wobei jede Isomerisirung ausgeschlossen ist, dem Hexahydrobenzol ähnlich. Das Methylpentamethylen siedet bei 71°—72° und 752 Mm. Druck und besitzt eine Dichte $d = 0{,}7664$. Mit rother Salpetersäure giebt es, ähnlich dem Hexahydrobenzol, eine heftige Reaction und ebenso, wie jenes, wird es schwer vom Schwefel-Salpetersäuregemisch angegriffen. Durch Brom und Bromaluminium erhält man ein Bromderivat vom Schmelzp. 124°—125°. Ein Bromderivat vom selben Schmelzpunkt habe ich schon früher aus Hexahydrobenzol erhalten und beschrieben.

Nach Markownikoff kommt diesem Bromderivat die Formel $C_6H_5Br_7$ zu. Meine Analyse ergab einen Bromgehalt von 84,69 % und 83,80 %, welcher der Formel $C_6H_7Br_5$ entspricht (berechnet 83,5 % Br).

Beim Schmelzen dieses Produktes wird Brom zum Theil abgespalten. Die Unbeständigkeit von Methylpentamethylenbromid erwähnt auch Markownikoff[3]), ohne darauf näher einzugehen, worin sich diese Unbeständigkeit äussert. Vor Kurzem beschrieb N. Zelinsky[4]) einen Fall von Isomerisirung des Hexamethylenringes und kam zur Annahme, dass

---

[1]) Ber. 30, 1222.
[2]) Journ. d. russ. physik.-chem. Gesellsch. 22.
[3]) A. a. O.
[4]) Ber. 30, 387.

Hexahydrobenzol seinen Eigenschaften nach einem Kohlenwasserstoffe, der durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Jodhexamethylen erhalten wird, sehr nahe stehe. Da er diesen Kohlenwasserstoff für Methylpentamethylen hält, so muss ich bemerken, dass Zelinsky die Thatsache verschweigt, dass ich schon vor mehr als 3 Jahren zu demselben Schluss gelangte. Uebrigens wurde dieser Punkt schon von Markownikoff[1]) berührt.

Ueber die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Hexahydrobenzol.

In meinen früheren Arbeiten[2]) zeigte ich, dass Hexahydrobenzol trotz der Angaben von Wreden mit Salpetersäure heftig reagirt und sich vollständig auflöst. Dabei bildet sich kein Nitrobenzol, da beim Verdünnen der Salpetersäure mit Wasser kein Niederschlag entsteht. Es drängte sich mir die Frage auf, was entsteht bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Hexahydrobenzol? Zur Lösung dieser Frage verfuhr ich folgendermassen. 2 Ccm. Hexahydrobenzol und 5 Ccm. rauchende Salpetersäure wurden in zugeschmolzener Röhre stehen gelassen, dabei wurde mit Eis gekühlt. Die Oxyde des Stickstoffs wurden von Zeit zu Zeit herausgelassen. Nach einigen Tagen löste sich ein Theil des Hexahydrobenzols auf. Ich verdünnte den Inhalt der Röhre mit Wasser[3]) und trennte davon den ungelösten Theil des Kohlenwasserstoffs. Er erwies sich als unangegriffenes Hexahydrobenzol vom Siedepunkte 71°—73°. Ich behandelte diesen Rest nochmals mit Salpetersäure, aber die Röhre explodirte. Die mit Wasser verdünnte saure Auflösung von Hexahydrobenzol wurde nach Entfernen des unangegriffenen Theils destillirt. Das Destillat roch stark nach Essigsäure. Neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt, entstand ein Niederschlag, der sich zum Theil beim Kochen mit Wasser unter Silberausscheidung zersetzte. Das zeigt die Anwesenheit von Ameisensäure an. Der Niederschlag wurde mit verdünnter Schwefelsäure destillirt; das Destillat roch

[1]) Ber. 30, 1213.

[2]) A. a. O.

[3]) Dabei schied sich kein Nitrobenzol aus; wahrscheinlich arbeitete Wreden mit unreinem Hexahydrobenzol.

nach Essigsäure und gab mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung. Die Entstehung von Essigsäure ist sehr wichtig für die Aufklärung der Structur von Hexahydrobenzol, da sie die Anwesenheit von Methylgruppen anzeigt.

Der Rückstand bei der Destillation wurde über gebranntem Kalk eingetrocknet. Ich erhielt eine krystallinische Masse, die bei 93° schmolz. Sie reagirte stark sauer. In Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, wurde der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und mit Silbernitrat versetzt. Es entstand ein Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet wurde. Eine Silberbestimmung ergab folgende Zahlen.

1. 0,2119 Grm. Substanz gaben 0,1330 Grm. Ag.
2. 0,2357 Grm. Substanz gaben 0,1490 Grm. Ag.

Erhalten:

1. 62,77 % Ag. 2. 63,22 % Ag.

Einem Silbersalze einer zweibasischen Säure von der Formel $C_5H_6O_4Ag_2$ entspricht ein Silbergehalt von 62,43 % Ag. An dieser Stelle bemerke ich, dass beim Nitriren von Hexahydrobenzol (s. weiter unten) neben Nitrobenzol immer saure Produkte entstehen, darunter Essigsäure und eine krystallinische Säure, deren Zinksalz in der Hitze weniger löslich ist als in der Kälte. Beim Erwärmen einer Lösung des Zinksalzes entsteht ein Niederschlag, der sich beim Abkühlen wieder auflöst. Ein solches Verhalten zeigt glutarsaures Zink. Ich denke daher mit Recht annehmen zu können, dass die von mir erhaltene Säure Glutarsäure ist.

Die Nitrirung von Hexahydrobenzol nach dem Verfahren von M. Konowaloff.

Mit Erlaubniss des Hrn. M. Konowaloff benutzte ich seine ausgezeichnete Methode der Nitrirung mit schwacher Salpetersäure, da ich dadurch wichtige Fingerzeige über die Constitution von Hexahydrobenzol zu erhalten hoffte. Denn bei der Annahme der Identität von Hexahydrobenzol mit Methylpentamethylen und insbesondere bei der Unbeständigkeit

von Hexahydrobenzol gegenüber Salpetersäure musste ein tertiäres Nitroprodukt von folgender Formel

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>CNO_2 . CH_3$$

erwartet werden. Meine Untersuchung bestätigte diese Annahme.

Zur Nitrirung wurden je 2 Ccm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,075 bei 15° (12,7 %) in zugeschmolzener Röhre im Wasserbade bei 100° 24 Stunden lang erwärmt. Trotz der relativ geringen Temperatur entstand doch eine Reaction, da beim Oeffnen der Röhre ein starker Druck sich äusserte. Die etwas gelb gewordene Kohlenwasserstoffschicht wurde von der wässrigen getrennt, mit Soda gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, dann auf dem Wasserbade destillirt. Dabei blieben 15 % eines Nitroproduktes zurück. Der überdestillirte, unangegriffene Kohlenwasserstoff wurde auf nämliche Weise wie vorher nitrirt. Nach mehrmaliger Nitrirung blieb jedoch ein Theil unangegriffen zurück. Dieser Rest wurde über metallischem Natrium destillirt. Er siedete bei 70°—74° und zeigte eine Dichte: $d\frac{20}{0} = 0{,}7498$. Wie man sieht, hat sich nach mehrmaliger Nitrirung weder der Siedepunkt noch die Dichte des Hexahydrobenzols verändert, was als ein Beweis der Einheitlichkeit meines Präparates gelten kann.

Die Trennung des gebildeten tertiären Nitroproduktes vom möglicher Weise mit entstandenen secundären unternahm ich nach dem Verfahren von Konowaloff vermittelst alkoholischem Kali und nachheriger Verdünnung mit Wasser. Ich konnte kein secundäres Nitroprodukt nachweisen. Das beim Verdünnen mit Wasser ausgeschiedene Nitroprodukt wurde gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Eine Stickstoffbestimmung ergab einen Stickstoffgehalt, welcher der Formel $C_6H_{11}NO_2$ entspricht.

0,1600 Grm. Substanz gaben 15,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 17° und 734 Mm.

	Berechnet für $C_6H_{11}NO_2$:	Gefunden:
N	10,84	11,06 %.

Das Präparat löste sich in Alkalien nicht auf. So verhalten sich alle tertiären Nitroprodukte.



Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man ein Amin, dessen salzsaures Salz krystallinisch ist und sich leicht in Wasser löst. Sein Chlorplatinat löst sich ebenfalls leicht auf. Der Siedepunkt des von mir soeben beschriebenen Nitroproduktes fällt mit dem eines Nitroproduktes, das von Markownikoff und Konowaloff[1]) aus einem Naphtakohlenwasserstoff vom Siedep. 70° erhalten wurde, fast zusammen. Dieses Nitroprodukt siedet bei 179°—181° und nach der Meinung der erwähnten Forscher kommt ihm die Constitution

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \!\!\!> CNO_2CH_3 \quad \text{zu.}$$

Bei der Nitrirung von synthetischem Methylpentamethylen bei 115°—120° erhielt Markownikoff ein tertiäres Nitroprodukt und eine zweibasische Säure. Nähere Angaben macht er dabei nicht.

Nach allem Vorhergesagten glaube ich mit genügender Sicherheit behaupten zu können, dass Hexahydrobenzol und Methylpentamethylen identisch sind. Diese Behauptung gründet sich auf meine Untersuchung und wird durch die Arbeiten von Markownikoff, Konowaloff und Zelinsky unterstützt.

Es bleibt jetzt nur noch eine Frage übrig: Entsteht bei der Hydrirung von Benzol nur Methylpentamethylen oder bildet sich gleichzeitig Hexamethylen? Ich glaube, die gleichzeitige Entstehung beider annehmen zu müssen. Schon in einer früheren Arbeit[2]) bemerkte ich bei der Darstellung von Hexahydrobenzol die Entstehung von verschieden siedenden Fractionen, die zwischen 72°—77° übergehen. Die wiederholte Fractionirung ergab immer die Anwesenheit eines Produktes, das höher siedet als Hexahydrobenzol.

Die Analyse dieser höher siedenden Fraction ergab Zahlen, die der Formel C_6H_{12} entsprechen. Damals glaubte ich die Anwesenheit von Polymerisirungsprodukten annehmen zu müssen, jetzt aber, nachdem die Constitution von Hexahydrobenzol aufgeklärt ist, halte ich für wahrscheinlicher, dass die höher siedende Fraction aus Hexamethylen besteht. Als ich durch

[1]) Ber. 28, 1236.

[2]) Journ. d. russ. physik.-chem. Gesellsch. **24**, 452.

Reduction von Anilin grössere Mengen von Hexahydrobenzol darstellen konnte, glaubte ich die letztere Erklärung bestätigen zu können.

2 Ccm. Anilin wurden mit 25 Ccm. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 2,05 in einer zugeschmolzenen Röhre einige Tage lang erwärmt, dabei wurde oft die Temperatur von 300° erreicht. Aus 4 Röhren erhielt ich 2 Grm. Kohlenwasserstoff. Er wurde auf bekannte Weise gereinigt, über metallischem Natrium und mit Dephlegmator (um etwa vorhandene Polymerisirungsprodukte zurückzuhalten) destillirt, dann fractionirt. Ich erhielt folgende Fractionen:

1. 65°—70°; 0,5 Grm.; $d\frac{20}{0} = 0,7122$.

2. 70°—76°; 6,0 Grm.; $d\frac{20}{0} = 0,7414$.

3. 76°—81°; 1,0 Grm.; $d\frac{20}{0} = 0,7519$.

Die allmähliche Erhöhung des Siedepunktes und der Dichte zeigt bestimmt die Anwesenheit von Hexamethylen an. Diese Thatsache macht die Bestimmung der Constitution der Hydrirungsprodukte, die nach dem Verfahren von Berthelot erhalten werden, noch complicirter.

W. Markownikoff[1]) machte vor Kurzem auf die gleichzeitige Entstehung von Methylhexamethylen und Methylpentamethylen bei der Hydrirung von Toluol aufmerksam. Darum glaube ich meine Behauptung[2]) nochmals wiederholen zu können, dass „die Constitution der Hydrirungsprodukte, die nach dem Verfahren von Berthelot erhalten wurden, nicht für bewiesen gehalten werden kann, wenn keine anderen Beweise ausser dem Hinweis auf die Darstellungsweise beigebracht werden.“

Der Mechanismus der Umwandlung des Benzols in Methylpentamethylen, sowie von Hexamethylenderivaten in Pentamethylenderivate, wie z. B. Amidohexamethylen (Markownikoff), Jodhexamethylen (Zelinsky) bleibt noch bis jetzt unaufgeklärt. Unaufgeklärt ist auch der Uebergang von Jodsuberon

[1]) Ber. 30, 1217.
[2]) Journ. d. russ. physik.-chem. Gesellsch. 1894, 375.

(Jodheptamethylen) in Methylhexamethylen (Markownikoff). Auf diesen Uebergang stützte ich meine Annahme der Aenderung des Ringschlusses beim Uebergang von Benzol in Hexahydrobenzol. Gestützt auf die bekannten Arbeiten von Zincke und Hantzsch über die Umwandlung der Benzolderivate in Pentamethylenderivate kann man annehmen, dass bei der Umwandlung von Benzol in Hexahydrobenzol zuerst Jodwasserstoff addirt wird, dann im entstandenen Additionsprodukte $C_6H_6 3 HJ$ der Ring sich öffnet und wahrscheinlich durch die Einwirkung von Jod sich wieder, aber in einer anderen Richtung, schliesst.

Sehr interessant ist in dieser Beziehung die Arbeit von Emily C. Fortey[1]), worin nachgewiesen wird, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Hexamethylen bei 250°—270° Methylpentamethylen nicht entsteht. Ich glaube aber, dass bei Anwesenheit von freiem Jod im Jodwasserstoff eine Isomerisirung doch stattfinden wird. Jedenfalls zeigt diese Thatsache, dass als Zwischenprodukt bei der Entstehung von Methylpentamethylen nicht Hexamethylen, sondern eine andere Verbindung, die wahrscheinlich jodhaltig ist, sich zuerst bildet. Ueber die Natur dieser Verbindung wissen wir aber bis jetzt noch nichts. Die Frage nach der Ursache solcher Umlagerungen bleibt noch offen. Die elegante Hypothese von v. Baeyer ist, trotz ihrer Uebersichtlichkeit und Einfachheit, doch kaum im Stande, die Umlagerung von sieben- und sechsgliedrigen Ringen in fünfgliedrige erklären zu können. Die Resistenz des Hexamethylens bei Anwesenheit der Bedingungen, die die Umlagerung begünstigen, weist darauf hin, dass wir es mit einem Vorgange zu thun haben, der viel complicirter ist, als man sich nach der Hypothese von v. Baeyer vorstellen kann.

Moskau, Universitätslaboratorium, im September 1897.

---

[1]) Centralblatt 1897, 2, 540.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXXII. Zur Kenntniss der Chinaldin-β-carbonsäure;

von

Ad. Claus und E. Momberger.[1]

Die Monocarbonsäuren des Chinolins sind gegenwärtig sämmtlich bekannt bis auf diejenige, welche den Carboxylrest in β-Stellung enthält. Wir hofften, diese letztere Säure aus der leicht zugänglichen Chinaldin-β-carbonsäure darstellen zu können, indem wir zunächst durch Oxydation die Methylgruppe in Carboxyl überführten und dann aus diesem α-ständigen Carboxyl Kohlensäure durch Erhitzen abspalteten.

Wie unsere vielseitig ausgeführten Untersuchungen jedoch gelehrt haben, lässt sich diese Reaction auf keine Weise realisiren. Es gelingt nicht, in diesem Chinaldinderivat den Methylrest allein zur Oxydation zu bringen, sondern sobald einmal die Oxydation eingeleitet ist, geht sie auch gleich an demselben, zunächst angegriffenen Molekül unter Bildung von harzigen, nicht fassbaren Produkten weiter, so dass, wenn nur die für die Oxydation des Methyls sich berechnende Menge Oxydationsmittel angewendet wird, ein beträchtlicher Theil der Ausgangssubstanz unoxydirt aus der Reaction wieder hervorgeht. Und dafür ist es gleichgültig, ob man die freie Säure oder ihren Ester in die Reaction einführt, denn der letztere wird offenbar immer zuerst verseift und daher resultirt in beiden Fällen als einziges krystallinisches Produkt dieselbe bei 234° schmelzende Säure, die sich wie durch diesen Schmelzpunkt und das aus ihr gewonnene Silbersalz (mit 36,4 % bis 36,6 % Ag-Gehalt), so auch durch den Schmelzp. (von 71°) des aus dem letzteren dargestellten Esters als unveränderte Chinaldin-β-carbonsäure dokumentirt. Auch ob als Oxydationsmittel Chromsäure oder Uebermangansäure, letztere namentlich unter den verschiedensten Umständen, z. B. auch als

[1] Ernst Momberger, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1895.

Kaliumpermanganat-Kali[1]), angewendet wird, ist für den Verlauf der Reaction ohne Einfluss, und daran wird auch nichts geändert, wenn zuvor der Methylrest des Chinaldinkernes in die Benzylidenverbindung übergeführt und in Folge dessen einer glatteren Oxydation an und für sich leichter zugänglich gemacht ist.

Mussten wir nach diesen negativen Resultaten zunächst auf unsere ursprüngliche Absicht, direct die β-Carbonsäure des Chinolins selbst mit den anderen bekannten Chinolincarbonsäuren zu vergleichen, verzichten, so nahmen wir statt dessen das eingehendere Studium der Chinaldin-β-carbonsäure auf, um das Material zu einer Parallele wenigstens dieser β-Carbonsäure auch mit den anderen, freilich bis jetzt noch recht wenig bekannten Carbonsäuren des Chinaldins zu beschaffen.

Bekanntlich ist es bisher trotz mannigfacher Versuche noch nicht gelungen, die Cinchoninsäure oder eine der anderen bekannten Chinolincarbonsäuren zu nitriren. Für den Ester der Chinaldin-β-carbonsäure, den wir zunächst diesen Untersuchungen unterzogen, konnten wir schon nach den ersten Versuchen constatiren, dass er zwar unter der Einwirkung von Salpetersäure allein auch nicht der Nitrirung zugänglich ist, dass aber bei der Verwendung eines Gemisches von conc. Salpeter- und Schwefelsäure diese Reaction verhältnissmässig leicht und glatt erfolgt.

Unsere späteren ausgedehnten Untersuchungen haben sodann gezeigt, dass dabei immer zwei recht beständige, isomere Mononitroderivate und zwar constant stets dieselben zwei Isomeren auch unter sonst recht verschiedenen Versuchsbedingungen entstehen. Wie endlich im Folgenden nachgewiesen wird, repräsentiren diese beiden Nitrirungsprodukte die ortho-Nitro- und die ana-Nitro-Verbindung des Chinaldin-β-carbonsäureesters, so dass also in diesem Falle die Nitrirung genau so verläuft wie bei dem einfachen Chinolin, ohne dass an der Orientirung der eintretenden Nitrogruppen, wie sie das Stickstoffatom des Chinolinkernes für sich ausübt, durch das gleichzeitige Vor-

---

[1]) Vergl. Claus u. Neukranz, dies. Journ. [2] 44, 77 ff.

handensein des α-ständigen Methyls und der β-ständigen Carboxylestergruppe im Wesentlichen etwas geändert wird.

Zur Ausführung der Reaction selbst ist zu empfehlen, bei gewöhnlicher Temperatur den Ester nach und nach etwa dem 4—5fachen Gewicht des aus gleichen Theilen Salpetersäure und Schwefelsäure bestehenden Nitrirungsgemisches zuzumischen, die Reactionsmasse noch ca. 1 Stunde lang sich selbst zu überlassen und sie sodann in das 5—6fache Volum Wasser einzutragen. Dadurch erleidet das Sulfat der o-Nitroverbindung, als der schwächeren Base, Dissociation und es scheidet sich, sicher wenn man ihr noch etwas Zeit lässt, vollständig die ortho-Isomere aus, während nach dem Abfiltriren dieses Niederschlages aus dem Filtrat die ana-Nitroverbindung, deren Sulfat mit Wasser nicht dissociirt, durch Ammoniak gefällt wird. — Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die beiden nitrirten Ester leicht rein in schönen Krystallen, die Orthoverbindung in etwas grösseren, glasglänzenden, hellgelblichen Säulchen mit dem Schmelzp. 137°, die ana-Isomere dagegen in mehr feinen, kleinen, aber ebenfalls ganz schwachgelblichen Nädelchen, die bei 126° schmelzen.

Im Ganzen wird bei normalem Verlauf der Nitrirung die Ausbeute durchschnittlich 85% der theoretischen Berechnung erreichen, und davon wird die o-Nitroverbindung im Allgemeinen 45%, der ana-Nitroester die übrigen 40% ausmachen.

Im Uebrigen ist es hier bei der Chinaldin-β-carbonsäure nicht nur die Form als Ester, an welche die Nitrirbarkeit geknüpft ist, sondern wir haben diese Säure auch als solche direct nitriren können. Dagegen hat sich die Cinchoninsäure auch bei neuerdings mit der freien Säure wiederholten Versuchen als der Nitrirung unzugänglich bewährt, während andererseits den Cinchoninsäureester zu nitriren, vor einiger Zeit Herrn Dr. Leuthäuser in meinem Laboratorium gelungen ist, freilich mit viel grösseren Schwierigkeiten und unter Bildung von nur einem Nitrirungsprodukt.

---

o-Nitrochinaldin-β-carbonsäure: (Strukturformel: HC, HC, C(H), C, C, C(NO$_2$), C(H), C.CO.OH, C.CH$_3$, N).

Die Verseifung des o-Nitroesters wird durch Säuren verhältnissmässig leicht bewirkt und erfolgt z. B. mittelst Salzsäure nicht nur beim Erhitzen im geschlossenen Rohr, sondern auch beim 2—3 stündigen Erhitzen mit conc. Salzsäure im offenen Gefäss auf dem Wasserbad. Erscheint hiernach die bekannte Beständigkeit des Chinaldin-β-carbonsäureesters gegen verseifende Mittel durch den Eintritt einer Nitrogruppe in das Molekül (der ana-Nitroester zeigt im Wesentlichen das gleiche Verhalten) bemerkenswerth herabgesetzt, so gilt das doch nicht in gleicher Weise gegenüber den Alkalien. Beide Nitroester werden von wässrigen Laugen kaum angegriffen und von alkoholischer Lauge erst bei längerem Kochen verseift.

Hat man die Verseifung des Esters mittelst Salzsäure auf die eine oder andere Weise ausgeführt, so resultirt beim Erkalten der Lösung

das salzsaure Salz der Nitrochinaldin-β-carbonsäure, das in Wasser sehr schwer löslich ist und in gelben Nadeln ausfällt, die sich beim Erhitzen in der Capillare gegen 204° zersetzen.

Durch vorsichtiges Abstumpfen der Salzsäure mit Alkali erhält man die Säure, die in kaltem wie in heissem Wasser so gut wie unlöslich ist, als gelben, krystallinischen Niederschlag. Auch in kaltem Alkohol ist die Säure ziemlich wenig löslich, bedeutend leichter löst sie sich dagegen in heissem Alkohol, und aus letzterem krystallisirt man sie daher am besten um. Sie bildet glänzende, gelbliche Blättchen, die in der Capillare bei 196° unter völliger Zersetzung schmelzen.

Die eingehende Untersuchung dieser Säure und ihrer Salze etc. bleibt noch vorbehalten. Wir haben zunächst nur den Ester näher untersuchst und das uns ausserdem zu Gebote stehende Material vor allen Dingen zu einigen, auf die Ortsbestimmung der Nitrogruppe gerichteten Versuchen verwendet.

In letzterer Hinsicht schien es sich von vornherein als der einfachste Weg zu empfehlen, durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Säure das entsprechende Nitrochinaldin darzustellen und dieses zu definiren, zumal gerade damals über die Nitrochinaldine und ihre Abkömmlinge von Dr. Buhl hier im Laboratorium eine Untersuchung aufgenommen war. Allein so einfach lässt sich die Abspaltung von Kohlensäure aus den Nitrochinaldin-β-carbonsäuren nicht erreichen und die gewöhnliche Methode, durch trockne Destillation der Säure mit Kalk, versagt vollkommen, insofern als Destillationsprodukt ein dunkelgefärbtes verharztes Oel mit eigenthümlichem, aminartigem Geruch entsteht, das auch deutlich Carbylaminreaction giebt, aus dem sich aber keine Spur einer nitrochinaldinartigen Substanz gewinnen lässt. Auch bei Abänderung der Versuchsweise, z. B. beim vorsichtigen Erhitzen des Natriumsalzes und anderer Salze mit anderen Basen konnte ein günstigeres Resultat nicht erhalten und die augenscheinlich tiefer greifende Zersetzung nicht vermieden werden. Dagegen gelang es endlich nach noch manchem vergeblichen Versuch, durch Erhitzen der freien Säure mit Schwefelsäure im Rohr, nach einer von Claus und Bücher[1]) bei einer anderen Gelegenheit empfohlenen Methode, die gewünschte Spaltung zu erzielen, und zwar auch erst, als die Reactionsverhältnisse so getroffen waren, dass 1 Grm. dieser Nitrochinaldincarbonsäure mit 20 Ccm. einer nur 10proc. Schwefelsäure einige Zeit im Rohre auf 150° erhitzt wurde. Während in allen früheren Versuchen, in denen höher erhitzt oder stärkere Schwefelsäure angewendet wurde, vollständige Zersetzung eingetreten war, wenigstens eine chinolinartige Base nicht gewonnen werden konnte, zeigte sich unter diesen Versuchsbedingungen erst, wie erwähnt, der gewünschte Erfolg. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich starker Druck, indem Ströme von Kohlensäure entwichen, und der Inhalt der Röhre erschien als dunkelbraun gefärbte, aber klare Flüssigkeit. Nach dem Uebersättigen der stark schwefelsauren Lösung mit Alkali wurde mit Aether ausgeschüttelt und aus der abgehobenen ätherischen Lösung durch Eindunsten zunächst eine braune, krystallisirte Masse erhalten. Diese lieferte beim Umkrystal-

---

[1]) Ber. 20, 1622.

lisiren schliesslich hellgelbe, kleine Nadeln, welche bei 137° schmelzen, mit Wasserdampf nicht flüchtig sind, auch nicht gut sublimirbar erscheinen, da sie immer im Sublimationsgefäss zu einer strahlig errstarrenden Masse schmelzen, und die überhaupt in allen Beziehungen die Eigenschaften des auch auf andere Weisen gewonnenen

o-Nitrochinaldines zeigen, wie dasselbe vor Allem auch synthetisch aus dem o-Nitroanilin neuerdings im hiesigen Laboratorium von Dr. Buhl[1]) dargestellt worden ist.

Hiernach kann es also keinem Zweifel unterliegen, dass in der That das aus der Nitrirungsflüssigkeit schon beim Verdünnen mit Wasser sich ausscheidende Nitroprodukt der

o-Nitrochinaldin-β-carbonsäureester ist, und als interessant ist wohl zu bemerken, dass dieser Ester und das ihm zu Grunde liegende o-Nitrochinaldin genau den gleichen Schmelzp., 137°, haben.

Der o-Nitrochinaldin-β-carbonsäureester:

$$\overset{o.}{NO_2} . \overset{\alpha.}{CH_3} . \overset{\beta.}{CO_2}C_2H_5 . C_9H_4N,$$

bildet aus Alkohol krystallisirt, wie bereits erwähnt, glasglänzende, schwach gelblich gefärbte, prismatische Säulen, die bei 137° schmelzen. Er ist in kaltem Wasser unlöslich und löst sich auch in kochemdem Wasser nur wenig auf, dagegen wird er von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform reichlich und leicht aufgenommen, während Petroläther nur geringes Lösungsvermögen zeigt.

Bei den Elementaranalysen ergaben sich folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_4$:	Gefunden:
C	60,0	60,6 %
H	4,6	5,0 „
N	10,7	10,8 „.

Alle die verschiedenen Versuche, diesen nitrirten Ester mit Jodmethyl zu einem Additionsprodukt zu vereinigen, bei denen die Componenten längere Zeit und zuletzt bis auf 150° im Rohr erhitzt wurden, haben zu dem Resultat geführt, dass er ein Jodmethylat zu bilden nicht vermag.

---

[1]) Hermann Buhl, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1897.

Könnte man in dieser Beobachtung — unter Bezugnahme auf die wiederholt so oft bestätigte Erfahrung, dass in Orthostellung nitrirten Chinolinabkömmlingen die Fähigkeit, Jodmethyl, überhaupt Halogenalkyle zu addiren, allgemein abgeht — noch einen weiteren besonderen Beweis dafür erblicken wollen, dass in diesem Präparat wirklich die o-nitrirte Verbindung vorliegt, so sei demgegenüber gleich hier darauf hingewiesen, dass auch das zweite Nitrirungsprodukt, das aus dem Chinaldin-β-carbonsäureester entsteht und das, wie weiter unten nachgewiesen, die ana-Nitroverbindung ist, ein Jodmethylat zu bilden ebenfalls nicht im Stande ist, dass also in diesem Falle der nitrirte Chinaldin-β-carbonsäureester auch noch aus einem anderen Grund, als dem, welchen die Orthoständigkeit der Nitrogruppe am Chinolinkern bildet, die Addition von Halogenalkyl verhindert ist.

Von den Salzen des o-Nitroesters, die, wie schon bei der Beschreibung seiner Darstellung hervorgehoben wurde, sehr leicht der Dissociation unterliegen, haben wir bisher untersucht allein das

Platindoppelsalz:

$$\left(\overset{o.}{NO_2} . \overset{\alpha.}{CH_3} . \overset{\beta.}{CO_2}C_2H_5 . C_9H_4N\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right)_2 . PtCl_4 + 2H_2O.$$

Man erhält diese Verbindung als orangegelben, schweren, krystallinischen Niederschlag beim Versetzen einer salzsauren Lösung des o-Nitroesters mit Platinchloridlösung. Grössere Krystalle sind auch beim Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure nur schwierig zu gewinnen.

Beim Erhitzen in der Capillare beginnt das Salz gegen 175° sich zu bräunen und zersetzt sich völlig bei 195°. — Die Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser, die sie beim Erhitzen auf 120° vollständig abgeben.

	Berechnet für $C_{26}H_{26}N_4O_8PtCl_6 + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,71	3,74 %.

	Berechnet für $C_{26}H_{26}N_4O_8PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	20,89	20,89 %.





o-Amidochinaldin-β-carbonsäureester:

```
          H      H
          C      C
    HC        C       C—CO₂C₂H₅
    HC        C       C—CH₃
          C      N
          |
         NH₂
```

Bei den ersten Reductionsversuchen, die mit dem o-Nitroester nach der gewöhnlichen Methode mittelst Zinnchlorür und conc. Salzsäure ausgeführt wurden, ergaben sich im Ganzen wenig befriedigende Resultate, wohl hauptsächlich wegen der immer mit dem Ausfällen des Zinnes durch Schwefelwasserstoff verbundenen Verluste, die gerade in diesem Falle nicht leicht zu vermeiden scheinen. Die Ausbeuten an dem aus Alkohol in Nädelchen krystallisirenden und bei 98° schmelzenden, in dieser Form jedenfalls reinen Reductionsprodukt waren stets unverhältnissmässig gering. — Da bei einer folgenden Reduction, zu welcher die Methode mit Eisenpaste unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig in Anwendung kam, eine bedeutend bessere Ausbeute herauskam, so haben wir uns von da an zur Gewinnung unserer Amidoverbindung nur noch dieser eben so einfachen wie bequemen Methode bedient und wir können bestätigen, dass dieselbe, wenn man in der einzelnen Operation nicht mehr als 5 Grm. auf einmal verarbeitet, stets ein günstiges Resultat gewinnen lässt.

Das durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle entfärbte Reductionsprodukt krystallisirt aus der heissen Lösung nach Zugabe der passenden, eben eine Trübung erzeugenden Menge Wasser rein in schönen, glasglänzenden, kaum gelb gefärbten, spröden Nadeln oder Säulchen, die bei 99° schmelzen. In heissem Wasser sind sie löslich, leichter lösen sie sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, und auch in heissem Petroläther wenigstens sind sie mässig löslich.

Eine Stickstoffbestimmung führte zu folgendem Ergebniss:

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N	12,16	11,87 %.



Platindoppelsalz:

$$\left(\overset{o.}{NH_2} . \overset{\alpha.}{CH_3} . \overset{\beta.}{CO_2}C_2H_5 . C_9H_4N\left\langle{}^{H}_{Cl}\right.\right)_2 . PtCl_4 + 2HO,$$

fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung des Esters mit Platinchlorid als orangegelber Niederschlag, der sich in kochender Salzsäure löst und aus dieser Lösung in feinen, gelbrothen, meist zu Büscheln vereinigten Nädelchen erhalten wird. — Das Platindoppelsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser, die es bei 120° abgiebt; beim Erhitzen in der Capillare erleidet es bei 190° Zersetzung. Die Resultate der Analysen sind folgende:

	Berechnet für $C_{26}H_{30}N_4O_4PtCl_6 + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,96	4,02 %.

	Berechnet für $C_{26}H_{30}N_4O_4PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	22,38	22,42 %.

Jodmethylat des o-Amidoesters:

$$\overset{o.}{NH_2} . \overset{\alpha.}{CH_3} . \overset{\beta.}{CO_2}C_2H_5 . C_9H_4N\left\langle{}^{CH_3}_{J}\right. .$$

Diese Verbindung bildet sich leicht beim 3—4stündigen Erhitzen der Componenten im Rohr auf 70°—80°; nach dem Reinigen, feine, gelb bis schwach röthlich gefärbte Nadeln, die in Alkohol leichter löslich sind als in Wasser; beim Erhitzen in der Capillare zersetzen sie sich bei 170°.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_2 . CH_3J$:	Gefunden:
J	34,1	33,9 %.

---

o-Amidochinaldin-β-carbonsäure:

```
       H     H
       C     C
     /   \ /   \
  HC      C      C.COOC2H5 .
  |       |      |
  HC      C      C.CH3
     \   / \   /
       C     N
      NH2
```

Diese Säure wurde sowohl aus dem o-Amidoester durch Verseifen mit Salzsäure (3—4stündiges Erhitzen im Rohr auf 150°), wie auch aus der o-Nitrosäure durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure gewonnen. In beiden Fällen — im letzteren Fall nach dem Ausfällen des Zinnes durch Schwefelwasserstoff — erhält man zunächst das in Wasser ziemlich

leicht lösliche, salzsaure Salz der Amidosäure, aus dessen rothgelber Lösung man die letztere durch vorsichtiges Neutralisiren der Salzsäure mit Natron ausfällt. Ist bei dieser Zerlegung des salzsauren Salzes zu viel Natronlauge zugegeben, so hat dieser, über die Neutralisation der Salzsäure hinaus zugesetzte Ueberschuss eine entsprechende Menge der Amidosäure als Natriumsalz aufgelöst, und aus dem Filtrat der zuerst ausgeschiedenen Säure fällt nun auf vorsichtigen Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure eine neue Menge desselben Präparates aus.

Die o-Amidochinaldin-β-carbonsäure krystallisirt beim schnellen Erkalten aus den alkoholischen Lösungen in strohgelben, feinen, verfilzten Nädelchen, beim langsamen Auskrystallisiren bildet sie intensiver gelbe, glasglänzende Säulchen. Beide Formen schmelzen bei 230° unter vollständiger Zersetzung, nachdem sie gegen 220° angefangen hatten sich zu bräunen. — In Wasser ist die o-Amidosäure unlöslich, in Alkohol löst sie sich leicht, weniger leicht in Benzol, noch schwerer in Chloroform und unlöslich ist sie in Petroläther.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
C	65,34	65,11 %
H	4,95	4,82 „.

Zur weiteren Definition dieser Säure wurde ihr

$$\text{Silbersalz: } \overset{o.}{NH_2} . \overset{\alpha.}{CH_3} . \overset{\beta.}{CO_2Ag} . C_9H_4N,$$

durch Fällen der Lösung des neutralen Natriumsalzes[1]) mit Silbernitrat dargestellt und durch Umsetzung mit Jodäthyl in den Ester wieder übergeführt. Es gelingt das in der That leicht, wenn man nur die genau dem Silbergehalt äquivalente Menge Jodäthyl unter Vermeidung eines jeden Ueberschusses zur Reaction bringt und die letztere durch etwa dreistündiges Erhitzen der Ingredientien auf 70°—75° im Rohr zum Vollzug bringt. Es resultirt der oben (S. 380) beschriebene Aethylester vom Schmelzp. 99°.

Das Silbersalz selbst fällt als dicker, weisser Niederschlag,

[1]) Diese wurde erhalten durch Sättigen einer verdünnten Natronlauge mit der Säure, solange sich noch von derselben beim Erwärmen auflöste.

der sich bemerkenswerth lichtbeständig zeigt und in Wasser unlöslich ist. Eine Silberbestimmung liess finden:

	Berechnet für $C_{11}H_9N_2O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	34,9	34,83 %.

Indem wir uns die weitere Untersuchung der beschriebenen Säuren vorbehalten, sei nur noch kurz angeführt, dass wir in einer vorläufigen Untersuchung die Diazotirung des o-Amidorestes in dem o-Amidoester vollzogen und durch Umsetzung mit Kupferchlorür Chlor an die Stelle der Amidogruppe eingeführt haben.

Der auf diese Weise dargestellte

o-Chlorchinaldin-β-carbonsäureester:

$$\overset{o.}{Cl}.\overset{\alpha.}{CH_3}.\overset{\beta.}{CO_2}C_2H_5.C_9H_4N,$$

krystallisirt nach dem Reinigen aus Alkohol in glänzenden, kaum gefärbt erscheinenden Blättchen, die bei 92° schmelzen. In Aether, Benzol und Chloroform ist er leicht löslich, wird dagegen auch von heissem Wasser nur in sehr geringer Menge, und auch von Petroläther nur beim Erwärmen aufgenommen. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}.ClNO_2$:	Gefunden:
C	62,6	62,52 %
H	4,8	4,98 „
Cl	14,2	14,15 „.

Die basischen Eigenschaften dieses o-gechlorten Esters sind nur gering. Zwar bildet er mit den stärkeren Mineralsäuren Salze, dagegen vermag er nicht, mit Jodmethyl sich zu einem Additionsprodukt zu vereinigen, wenigstens sind alle unsere Versuche, in der üblichen Weise durch längeres (selbst mehrtägiges) Erhitzen im geschlossenen Rohr unter Steigerung der Temperatur bis auf 150° das Jodmethylat zu erhalten, erfolglos geblieben, insofern stets wieder der unveränderte Ester vom Schmelzp. 92° zurückgewonnen wurde.

Das Platindoppelsalz:

$$\left(\overset{o.}{Cl}.\overset{\alpha.}{CH_3}.\overset{\beta.}{CO_2}C_2H_5.C_9H_4N\langle{}^{H}_{Cl}\right)_2.PtCl_4 + 4H_2O,$$

fällt als gelbes, schweres Pulver aus der Lösung des Esters in conc. Salzsäure auf Zusatz von Platinchloridsolution; es

scheint nur schwierig aus heisser Salzsäurelösung zu krystallisiren. Beim Erhitzen in der Capillare beginnt das trockne Präparat gegen 190° sich dunkel zu färben und zersetzt sich bei 205°.

	Berechnet für $C_{26}H_{26}Cl_2N_2O_4.PtCl_6 4H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,3	7,1 %.

	Berechnet für $C_{26}H_{26}Cl_2N_2O_4.PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	21,6	21,8 %.

Auch die

o-Chlorchinaldin-β-carbonsäure: $\overset{o.}{Cl}.\overset{\alpha.}{CH_3}.\overset{\beta.}{CO_2H}.C_9H_4N$,

haben wir durch Verseifen des Esters mit conc. Salzsäure dargestellt. Es genügt hierzu 2—3stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad und man erhält die Säure aus der salzsauren Lösung beim Abstumpfen der Salzsäure mit Alkali als einen gelben, nach dem Trocknen pulverigen Niederschlag, der bei 215° schmilzt. Unlöslich in kaltem Wasser, ist die Säure schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform etc. und krystallisirt aus Alkohol, in dem sie sehr leicht löslich ist, nach mässiger Verdünnung mit Wasser in kleinen, gelben Nädelchen, deren Schmelzpunkt sich zu 216° bestimmt.

---

ana-Nitrochinaldin-β-carbonsäure:

NO_2 — C; HC, HC, C, C, C(H) — $C.CO_2C_2H_5$, $C.CH_3$, N, C(H)

Für die Darstellung dieser Säure durch Verseifung des ihr entsprechenden, zweiten Nitrirungsproduktes aus Chinaldin-β-carbonsäureester gilt genau das oben (S. 376) über die Verseifung des o-Nitroesters Gesagte: Auch hier verseift man am besten mit Salzsäure im offenen Gefäss bei Wasserbadtemperatur und erhält dann als in Wasser lösliche Verbindung

das salzsaure Salz der ana-Nitrochinaldin-β-carbonsäure

in schönen, gelbrothen, leicht rein zu gewinnenden, säulen-

förmigen Krystallen, die beim Erhitzen im Capillarrohr bei 215° unter vollständiger Zersetzung schmelzen, nachdem sie bereits gegen 210° sich zu bräunen begonnen hatten. — Durch Zersetzen dieses Salzes mit Alkali erhält man die Säure selbst als einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der, in kaltem wie in heissem Wasser nahezu gleich unlöslich, am besten aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird, aus welcher Lösung die Säure in schönen, gelben, glänzenden, festen Nadeln anschiesst, deren Schmelzp. bei 236° liegt.

Die Ortsbestimmung für die Nitrogruppe in dieser Säure habe ich erst nachträglich in Gemeinschaft mit Dr. Buhl ausführen können. — Auch in diesem Falle bedienten wir uns wieder, um die Carboxylgruppe in Form von Kohlensäure abzuspalten, des Claus-Bücher'schen Verfahrens und fanden auch für diesen Fall wieder die günstigsten Versuchsbedingungen derart, dass 1 Grm. der Nitrocarbonsäure mit 20 Ccm. 10procent. Schwefelsäure einige Stunden lang im Rohr auf 150° erhitzt wurde. Die nach beendigter Reaction aus der dunkelbraunen Schwefelsäurelösung mittelst Alkali gefällte Base zeigte sich nach ihrer Reinigung in jeder Hinsicht als identisch mit dem ana-Nitrochinaldin. Farblose, glänzende, lange Nadeln, bei 82° schmelzend und namentlich dadurch charakterisirt, dass sie leicht mit Wasserdampf von gewöhnlicher Spannung flüchtig sind.

Der ana-Nitrochinaldin-β-carbonsäureester:

$$\overset{5.}{NO_2} . \overset{\alpha.}{CH_3} . \overset{\beta.}{CO_2}C_2H_5 . C_9H_4N,$$

krystallisirt in glänzenden, feinen, ganz schwachgelb erscheinenden Nädelchen, die bei 126° schmelzen. In kaltem Wasser unlöslich, ist er in heissem Wasser etwas, in Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform leicht löslich, wird aber von Petroläther nur in geringer Menge auch in der Wärme aufgenommen.

Bei den Elementaranalysen ergaben sich folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_4$:	Gefunden:
C	60,0	60,2 %
H	4,6	4,9 „
N	10,7	10,5 „ .

Offenbar besitzt der ana-Nitroester noch etwas ausgesprochenere basische Eigenschaften, wie die isomere o-Nitroverbindung, denn während die letztere aus ihren sauren Lösungen schon durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden wird, tritt das Gleiche in so prononcirter Weise bei dem ana-Nitroester nicht ein, und wenigstens um aus ihrer salpeterschwefelsauren Lösung gefällt zu werden, verlangt diese ana-Verbindung schon ein Abstumpfen der Säuren durch Ammoniak. Andererseits aber zeigt sich, wie bereits oben erwähnt, doch auch der ana-Nitroester in seinen basischen Functionen so weit abgeschwächt, dass er mit Halogenalkylen, selbst mit Jodmethyl, eine additionelle Verbindung zu bilden nicht mehr im Stande ist. Alle unsere Bemühungen, ein solches Produkt zu erzielen, verliefen resultatlos.

Das Platindoppelsalz:

$$\left(\overset{5.}{NO_2}.\overset{\alpha.}{CH_3}.\overset{\beta.}{CO_2}C_2H_5.C_9H_4N\left\langle{}^{H}_{Cl}\right.\right)_2.PtCl_4+2H_2O,$$

erscheint etwas mehr röthlich gefärbt als die isomere Verbindung des o-Nitroesters. Es krystallisirt aus heisser Salzsäure in feinen Nädelchen, die beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 232° sich zersetzen.

	Berechnet für $C_{26}H_{26}N_4O_8PtCl_6+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,7	3,34 %.

	Berechnet für $C_{26}H_{26}N_4O_8PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	20,89	20,87 %.

---

ana-Amidochinaldin-β-carbonsäureester:

```
        NH2     H
         C       C
   HC       C       C.CO2C2H5
   HC       C       C.CH3
         C       N
         H
```

Auch die Darstellung dieser Verbindung durch Reduction des Nitroesters gelingt sehr gut und glatt bei Anwendung der Eisenpaste-Methode. — Der ana-Amidoester krystallisirt aus Alkohol in wohlausgebildeten, glänzenden, langen Nadeln, die kaum gefärbt immer einen Stich ins Grünliche haben und bei 110° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung liess folgendes Resultat finden:

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N	12,16	11,95 %.

Platindoppelsalz:

$$\left(\overset{5.}{NH_2}.\overset{\alpha.}{CH_3}.\overset{\beta.}{CO_2}C_2H_5.C_9H_4N\langle^{H}_{Cl}\right)_2.PtCl_4 + 2H_2O,$$

wird durch Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des ana-Amidoesters in Salzsäure als rothoranger Niederschlag gefällt, der beim Erwärmen mit Wasser beständiger als das isomere Doppelsalz des o-Amidoesters erscheint. Aus heisser Salzsäure umkrystallisirt, bildet er schöne rothe Nadeln, die sich beim Erhitzen in der Capillare bei 224°, nach vorher eingetretener intensiver Braunfärbung, vollständig zersetzen. Sie enthalten gleichfalls 2 Mol. Krystallwasser.

	Berechnet für $C_{26}H_{30}N_4O_4PtCl_6+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,96	3,91 %.

	Berechnet für $C_{26}H_{30}N_4O_4PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	22,6	22,96 %.

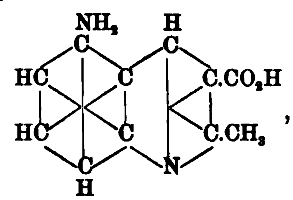
Jodmethylat des ana-Amidoesters:

$$\overset{5.}{NH_2}.\overset{\alpha.}{CH_3}.\overset{\beta.}{CO_2}C_2H_5.C_9H_4N\langle^{CH_3}_{J},$$

entsteht ebenfalls sehr leicht durch directen Zusammentritt der beiden Componenten, am besten und glattesten, wenn man sie im Rohr auf 70°—80° erhitzt. Die Verbindung ist leichter in Wasser löslich als das isomere o-Amidoester-Jodmethylat und krystallisirt in rothen Nadeln, die unter völliger Zersetzung bei 198°—200° schmelzen. — Bei der Analyse wurde gefunden:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_2.CH_3J$:	Gefunden:
J	34,1	33,98 %.

Auch die ana-Amidochinaldin-β-carbonsäure:



haben wir durch Verseifen ihres Esters mit Salzsäure dargestellt. Wie bei dem Verseifen des o-Amidoesters verläuft auch

die Hydrolyse vollkommen glatt bei Wasserbadtemperatur im offenen Gefäss. Die genau in der oben beschriebenen (S. 381) Weise gewonnene Säure bildet ein orangegelbes, aus glänzenden Blättchen bestehendes Krystallpulver, das beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 260° anfängt, sich intensiv zu bräunen und bei 275° unter vollständiger Zersetzung schmilzt. Wie ihre o-Isomere ist die Säure leicht löslich allein in Alkohol, von Aether, Benzol, Chloroform wird sie nur wenig aufgenommen und in Petroläther ist sie ebenso, wie in Wasser, so gut wie unlöslich. — Auch über diese Verbindungen werden die Untersuchungen fortgesetzt.

Zum Schluss sei hier anhangsweise noch eine Reaction kurz angeführt, deren Ausführung wir nach einer langen Reihe von fehlgeschlagenen Versuchen schon als unmöglich aufzugeben im Begriffe waren, als uns ihre Realisirung schliesslich noch in überraschender Weise geglückt ist. — Es ist dieses die Umsetzung des Chinaldin-β-carbonsäureesters mit Ammoniak, also die Darstellung des

Chinaldin-β-carbonsäureamids.

Bei den ersten Versuchen, die mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Ammoniakgas in absolutem Alkohol vorgenommen wurden, ergab sich, dass beim Erhitzen im Autoclaven, auch wenn die Temperatur bis auf 270° gesteigert wird, eine Einwirkung dieser Ammoniaklösung nicht stattfindet, sondern dass immer wieder der unveränderte Ester mit dem Schmelzp. 71° aus dem Versuch hervorgeht.

Als bei einer zweiten Versuchsreihe sodann wässrige Ammoniaklösungen der verschiedensten Concentrationen unter den verschiedensten Umständen und Versuchsbedingungen zur Anwendung gebracht wurden, da stellte sich als Gesammtresultat heraus, dass auch mit wässrigem Ammoniak beim Erhitzen im Autoclaven unterhalb 160° eine Einwirkung nicht vor sich geht, dass diese erst erfolgt, wenn mit concentrirtem Ammoniak auf 180° erhitzt wird, dass aber, wenn eine Einwirkung eintritt, diese immer gleich in der Bildung des Ammoniumsalzes besteht und also in diesem Falle nur die bei 234°

schmelzende Säure gebildet ist. — Versuche, das trockne Ammoniaksalz durch Erhitzen in das Amid überzuführen, sind gleichfalls aussichtslos, da wenigstens bei gewöhnlichen Druckverhältnissen dieses Salz schon im Trockenschrank bei 100°—105° sein Ammoniak abgiebt und in die freie Säure übergeht.

Während hiernach durch Erwärmen die Amidbildung auf dem Wege der Umsetzung des Esters mit Ammoniak nicht erreicht werden kann, erfolgt dieselbe bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur, wenn der Ester mit der nöthigen Menge genügend conc. Ammoniaklösung längere Zeit in Berührung bleibt. — Lässt man z. B. 5 Grm. Ester, feingepulvert, mit ungefähr 100 Ccm. höchst conc. Ammoniak in einer gut verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur, noch besser bei 40° bis 50°, stehen, nur von Zeit zu Zeit tüchtig die Flasche durchschüttelnd, so beobachtet man nach einigen Wochen, dass unverkennbar zwischen dem Esterpulver schillernde, feine Krystallflitterchen vorhanden sind, in die sich mit der Zeit das sämmtliche Pulver verwandelt, so dass unter günstigen Umständen nach 6—8 Wochen die Umsetzung vollendet ist. Allerdings geht niemals aller Ester nur in Amid über, sondern meistens ist der grössere Theil des Esters zu Ammoniumsalz umgesetzt.

Immerhin bietet es bei der verhältnissmässig leichten Beschaffbarkeit des Chinaldin-β-carbonsäureesters keine unüberwindliche Schwierigkeit, auf diesem Wege grössere Mengen des β-Carbonsäureamids zu gewinnen, um diese interessante Substanz der weiteren Untersuchung zugänglich zu machen.

Es ist dieses im Laufe des letzten Jahres in meinem Laboratorium von Hrn. Mahr ausgeführt worden, und wir werden in einer folgenden Abhandlung über die bezüglichen Untersuchungen Mittheilung machen können, die sich namentlich auch auf das aus dem Säureamid durch Eliminirung der Carbonylgruppe mittelst der Hofmann'schen Reaction dargestellte β-Amidochinaldin, das erste bekannt gewordene β-Amidoderivat des Chinolins, erstrecken.

Freiburg i. B., Mitte November.

CLXXXIII. Notiz über Bromirung des o-Aethoxychinolins;

von

Ad. Claus und **H. Howitz**.

Wird o-Aethoxychinolin in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und sodann 1 Mol. Brom zugegeben, so tritt in der Kälte selbst bei mehrtägigem Stehen keine Einwirkung ein. Kocht man das Gemisch einige Stunden, so tritt Entwicklung von Bromwasserstoff ein, indem die Farbe des Broms verschwindet. — Auf Zusatz von Wasser zu der Eisessiglösung entsteht ein grauer, flockiger Niederschlag, der sich leicht als m-ana-Dibrom-o-oxychinolin (Schmelzp. 196°) constatiren lässt. Es ist also ein Theil der Aethoxyverbindung verseift und zugleich das o-Oxychinolin in das gewöhnliche Dibromderivat übergeführt worden.

Versetzt man die vom Dibromoxychinolin abfiltrirte wässrige Essigsäurelösung mit Natriumacetat, so entsteht zunächst eine ölig-milchige Trübung, aus der bei längerem Stehen feine, glänzende, zum Theil büschelförmig vereinigte Nädelchen entstehen. Diese zeigen nach dem Auswaschen und Trocknen den Schmelzp. 54°. — Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man lange, feine, glänzende Nadeln, die beim Liegen an der Luft ihren Glanz verlieren und matt werden, aus Benzol werden grössere, mehr tafelförmige Krystalle gewonnen. Beide Präparate schmelzen bei 55° und repräsentiren

das ana-Brom-o-äthoxychinolin: $\overset{2.}{H_5C_2O} . \overset{5.}{C_9H_5BrN}$.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}NBrO$:	Gefunden:
Br	31,74	32,36 %.

Ein Dibromderivat des o-Aethoxychinolins wird nicht erhalten, dagegen findet sich bei Anwendung von nur 1 Mol. Brom zur Reaction in der vom Monobrom-o-äthoxychinolin abfiltrirten Mutterlauge noch eine dem gebildeten Dibromoxychinolin entsprechende Menge von unbromirtem o-Aethoxychinolin, das erst beim Abstumpfen der Essigsäure mit Alkali ausfällt.

Das Platindoppelsalz:

$$\left(\overset{2.}{C_2H_5O} . C_9H_5\overset{5.}{Br}N\left\langle{}^{H}_{Cl}\right.\right)_2 . PtCl_4 + H_2O,$$

fällt aus der Lösung der Base in wässriger Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid direct als gelbrother, deutlich krystallinischer Niederschlag. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie beim Erhitzen auf 100° abgeben; das getrocknete Salz bleibt beim Erhitzen in der Capillare bis gegen 200° unverändert, wird dann weich und schmilzt bei 218°—220° unter lebhaftem Schäumen.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2Br_2O_2.PtCl_6+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	1,95	2,08 %.
	Berechnet für das entwässerte Salz:	Gefunden:
Pt	21,33	21,59 %.

Durch Erhitzen der bei 55° schmelzenden Krystalle mit conc. Salzsäure im Rohr auf 180° wird das ana-Brom-o-äthoxychinolin entäthylirt und es resultirt das bei 124° schmelzende ana-Brom-o-oxychinolin, mit dessen Constatirung die Ortsbestimmung der neubeschriebenen Bromäthoxyverbindung einwandsfrei geliefert ist.

---

o-Aethoxychinolin-hydrobromat-Dibromid:

$$\overset{2.}{H_5C_2O} . C_9H_6N\left\langle{}^{H}_{Br}\right. . Br_2.$$

Löst man das trockne, bromwasserstoffsaure Salz[1]) des Aethoxychinolins in der zehnfachen Menge Chloroform auf und giebt 1 Mol. Brom hinzu, so scheidet sich das Additionsprodukt alsbald als schweres, rothes Oel auf dem Boden des Gefässes aus. — Die vom Chloroform getrennte Masse erstarrt im Vacuumexsiccator nach einiger Zeit vollkommen zu rothen, warzenförmigen Krystallaggregaten, die bei etwa 75° bis 80° schmelzen und sich im geschlossenen Gefäss, ohne wesentliche Veränderung zu erleiden, aufbewahren lassen.

[1]) Man erhält dieses Salz am bequemsten durch Einleiten von trocknem Bromwasserstoffgas in die ätherische Lösung der Base. Die dabei entstehende gelbliche, anfangs klebrige, zähe Ausscheidung, nimmt allmählich die Form eines krystallinischen Pulvers an, das nach dem Trocknen im Vacuum ausserordentlich hygroskopisch ist und beim Erhitzen in der Capillare gegen 222°—223° unter Aufschäumen schmilzt.



Beim Erwärmen unter Wasser schmilzt dieses Dibromid zu einem zunächst rothem, später fast schwarzem Oel, bei längerem Kochen löst sich schliesslich fast alles, bis auf ein dunkelbraunes, pechartiges Harz auf, und in der stark bromwasserstoffsauren Lösung findet sich neben dem Salz von unverändertem Aethoxychinolin auch das Hydrobromat des oben beschriebenen ana-Brom-o-äthoxychinolins. Versetzt man daher die Lösung mit der genügenden Menge Natriumacetat, so fällt nur das gebromte Aethoxychinolin aus in Form der feinen, langen Nadeln, die sich durch ihren Schmelzp. 55° charakterisiren.

Erhitzt man das rothe Hydrobromat-dibromid im Rohr einige Stunden lang auf 200°, so ist die ganze Masse gelb geworden, beim Oeffnen des Rohres zeigt sich starker Druck von Bromwasserstoffgas und beim Verarbeiten des Rohrinhaltes wird neben unbromirtem o-Oxychinolin nur das bei 124° schmelzende Monobrom- und das bei 196° schmelzende Dibrom-o-Oxychinolin vorgefunden. Die Aethoxygruppe ist bei dem hohen Druck durch den trocknen Bromwasserstoff vollkommen verseift.

Nach diesen Erfahrungen erscheint es nicht möglich, in das o-Aethoxychinolin auf dem Wege der Substitution zwei Atome Brom, wie in das o-Oxychinolin, einzuführen. Während die Bromirung der letzteren Verbindung überhaupt nur so erfolgt, dass stets als Hauptprodukt das meta-ana-Dibromderivat entsteht, ist offenbar durch die Aetherification der Hydroxylgruppe der Eintritt eines zweiten Bromatomes in die meta-Stellung verhindert. Es wird nur das ana-Brom-o-äthoxychinolin erhalten, und bevor ein zweites Bromatom an den Chinolinkern antreten kann, muss zuvor die Entätherung des Moleküls erfolgt sein.

Freiburg i. B., im November 1897.

Ueber Halogeneiweissderivate;

von

F. Blum und W. Vaubel.

(Aus dem medicinischen Laboratorium des Herrn Dr. F. Blum
zu Frankfurt a. M.)

Der eine von uns hat in früheren Publicationen[1]) dargethan, dass Jod, Brom und Chlor bei ihrer Einwirkung auf Eiweisskörper neben viel Halogenwasserstoff Substitutionsprodukte der Eiweisssubstanzen mit dem jeweiligen Halogen entstehen lassen. Diese Beobachtung, die den Angaben fast aller Autoren wiederspricht, steht in guter Uebereinstimmung mit dem Bericht von Loew[2]), der durch die Einwirkung von Brom auf Albumin einen kleinen Theil des angewandten Halogens in eine festere Bindung eingetreten fand. Auch Liebrecht und Röhmann[3]) haben in einer Patentschrift vom Jahre 1894 ein Jodderivat des Caseïns beschrieben, das, wie sie ausdrücklich hervorheben, im Gegensatze zu allen anderen Eiweisskörpern neben viel locker gebundenem Jod einen Theil des Halogens in so fester Bindung enthält, dass es beim Neutralisiren des Reactionsprodukts nicht abgespalten wird. Jüngst hat F. Liebrecht[4]) ein Perjodcaseïn näher beschrieben, aus welchem er durch weitere Behandlung Jodderivate mit fester gebundenem Jod erhält.

In dem gleichen Hefte der Berichte ist auch von F. G. Hopkins[5]) eine Arbeit über die Einwirkung der Halogene auf Eiweiss erschienen, in welcher ebenfalls Halogeneiweisspräparate mit fester gebundenem Halogen beschrieben sind; beiden Autoren sind übrigens die früheren Veröffentlichungen des einen von uns (Blum) entgangen.

Die von uns erhaltenen Resultate weichen in mehreren Beziehungen von denen der vorerwähnten Forscher ab; da sie

[1]) F. Blum, „Ueber Halogeneiweisspräparate und ihr physiologisches Verhalten." Münch. medic. Wochenschr. 1896. Nr. 45, u. „Ueber synthetisch dargestellte Specifica. Congr. f. innere Med. Juni 1897.

[2]) Dies. Journ. [2] 31, 138.

[3]) D.R.P. Nr. 79926.

[4]) Ber. 30, 1824. 1897.

[5]) Das. S. 1860. 1897.

zudem von einiger Bedeutung für die Kenntniss des Eiweissmoleküls sein dürften, so mögen sie im Folgenden eingehender mitgetheilt werden.

Setzt man Jod in Form von Jodjodkaliumlösung oder alkoholischer Tinctur einer Eiweisslösung (z. B. Ovoalbumin, Serumalbumin, Protogen u. a. m.) unter Erwärmen bis zur Sättigung zu, so tritt eine bestimmte Jodmenge in das Eiweissmolekül substituirend ein. Weder Neutralisation, noch auch stundenlanges Aufkochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien vermag diesem „Jodeiweiss“ das Halogen zu entziehen.

In der gleichen Weise wirken Brom und Chlor auf die Eiweisssubstanzen, sofern man nur die Brommischung etwas höherer Temperatur aussetzt, während bei Chlor die Einwirkung in der Kälte genügt.

Wir haben im Laufe unserer Untersuchungen gefunden, dass die Halogene auch dann noch im Eiweissmolekül verbleiben, wenn durch vielstündiges Kochen mit Lauge allmählich aller Schwefel aus dem Molekül entfernt ist.

Bei der Darstellung solcher halogenirter schwefelfreier Eiweissderivate mittels Lauge entweichen anfänglich bedeutende Mengen von Ammoniak und anderen Gasen; öfters konnten wir auch Geruch nach Senföl und Trimethylamin bemerken; fernerhin scheidet sich stets eine mehr oder weniger beträchtliche Menge eines in Alkali unlöslichen Körpers ab.

Die entschwefelten Präparate, welche durch Ansäuerung mit Mineralsäuren oder Essigsäure aus ihrer alkalischen Lösung ausgefällt werden, lassen sich mittelst 90procent. Alkohol in zwei Bestandtheile trennen: der eine ist in warmem und kaltem Alkohol löslich; der andere ist zwar in der Lösung des ersten etwas löslich, in reinem Alkohol jedoch vollkommen unlöslich. Beide sind in Wasser nur sehr wenig löslich.

Es ist nicht leicht, die Präparate von den ihnen nach der Ausfällung fest anhaftenden Säuren zu befreien. Hat man z. B. mit Essigsäure gefällt, so muss man durch öfteres Waschen mit heissem Wasser, sowie durch Aufkochen mit Alkohol die eingeschlossenen Essigsäuremengen entfernen. Die so gereinigten Präparate zeigen Säurecharakter (Eiweisssäuren), lösen sich in Alkalien und fallen aus dieser Lösung mit Schwer-

metallen aus. Die Biuretreaction liefern sie zumeist nicht mehr. Mit Millon's Reagens geben sie jedoch nach längerem Erwärmen noch Rothfärbung. Es ist anzunehmen, dass auch die ungespaltenen Präparate von Hopkins nach längerer Behandlung noch die Reaction mit Millon's Reagens zeigen werden.

Wir haben speciell mit dem alkalisch gespaltenen Halogencaseïn vergleichende Untersuchungen über den Halogengehalt angestellt. Dieselben ergaben, dass nach vollständiger Sättigung in zuletzt neutraler Lösung der Halogengehalt nur in engen Grenzen schwankt. Das entschwefelte, mit Alkali gespaltene Chlorcaseïn enthielt 2,4—2,6 % Cl, das entsprechende Brompräparat 4,8—5 % Brom und das Jodderivat bis 9,7 % Jod. Die Zahlen für den in Alkohol löslichen und unlöslichen Theil lagen zumeist nahe zusammen.

Einen gleichhohen Jodgehalt fand A. Liebrecht, der auf das von ihm erhaltene Perjodcaseïn Schwefelsäure von 10 % einwirken liess, während er bei Einwirkung von unterschwefligsaurem Alkali ein Produkt von 5,7 % J erhielt.

Der Aschegehalt war in den einzelnen Präparaten recht verschieden; bei den in Alkohol löslichen war er zumeist niedriger, als in den unlöslichen, jedoch nicht in dem Maasse, dass man hierauf die Alkohollöslichkeit ohne Weiteres beziehen könnte.

Der Halogengehalt anderer Eiweisskörper, die in der gleichen Weise mit Alkalien gespalten wurden, lag den für das Caseïn ermittelten Zahlen nahe. So enthielt der alkohollösliche, schwefelfreie Antheil des Chlorprotogenderivates 2,57 % Cl, das Spaltungsprodukt des Bromalbumins (Ovoalbumin) 4 %, bezw. 4,5 % Br. Die von Hopkins bei seinen aus Hühnereiweiss dargestellten Präparaten bis jetzt gefundenen Zahlen zeigen zu geringe Uebereinstimmung, als dass wir dieselben zu einem Vergleiche heranziehen könnten.

Wir haben des Weiteren durch qualitative und quantitative Proben nachgewiesen, dass Serumalbumin, Myosin, Witte's Pepton, Somatose, Albumosen, Gelatine u. a. m. sich mit Jod, Brom und Chlor substituiren lassen.

Spaltet man die Halogeneiweisskörper mit Säuren in der Wärme — z. B. mit 10procent. Schwefelsäure —, so gelingt

die Entfernung des Schwefels wesentlich schwieriger und unvollkommener. Nur sehr langsam und allmählich sinkt der Schwefelgehalt der Präparate und erreicht auch nach eintägiger Einwirkung selten schon die gewünschte Constanz.

Auch in diesen Halogeneiweissderivaten aber befindet sich das Halogen in einer ähnlich festen Bindung, wie in den früher geschilderten; denn beide Gruppen geben ihr in das Molekül eingetretenes Halogen nicht nur beim Kochen mit Säuren oder Laugen nicht wieder ab, sondern auch starken Reduktionsmitteln gegenüber, sowie beim Kochen mit Silbernitrat halten sie es dauerhaft fest. Concentrirte Schwefelsäure jedoch und andere Oxydationsmittel befreien die Halogene aus ihrer Bindung.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen glauben wir einige Anhaltspunkte darüber gewonnen zu haben, welcherlei Veränderungen bei der Halogenirung der Eiweisskörper und bei ihrer Spaltung sich abspielen. Die Erörterungen dieser Befunde sollen für den zweiten Theil der gegenwärtigen Publication aufgespart bleiben; hier möge nur noch mit wenigen Worten auf die Molekulargrösse der beschriebenen Halogeneiweisssäuren eingegangen werden.

Nimmt man an, dass nur ein einziges Atom Chlor in den Chlorcaseïn- oder Chloralbuminderivaten vorhanden ist, und legt den mittleren Gehalt an Chlor — also 2,5 % — der Berechnnng zu Grunde, so ergiebt sich für die Halogeneiweisssäure eine Molekulargrösse von annähernd 1400; zu ähnlichen Zahlen gelangt man, wenn man die Brom- und Jodanalysen zum Ausgang der Berechnung nimmt.

Zur Erinnerung an Friedrich Stohmann und Christian Wilhelm Blomstrand.

Innerhalb des Zeitraumes weniger Tage sind zwei bewährte, treue Mitarbeiter uns durch den Tod entrissen worden, denen in den folgenden Zeilen kurze Worte des Nachrufes gewidmet seien.

Friedrich Stohmann, geboren am 25. April 1832 in Bremen, kam nach seinen Studien in Göttingen und London als Assistent zu Graham (1853—1855). Hier trat er in nahe Beziehung zur chemischen Technik, lernte grossartige englische Betriebe, später ausserdem französische und deutsche chemische Fabriken kennen, war auch in einigen praktisch thätig. Legte er auch so den Grund zu seinen umfassenden technologischen Kenntnissen und Erfahrungen, so blieb er doch nicht dieser Richtung allein treu, sondern wandte sich (seit 1857) der Agriculturchemie zu. Als Assistent Henneberg's (in Celle, später Weende bei Göttingen), sodann (seit 1862) als Vorstand der neu gegründeten Versuchsstation zu Braunschweig war Stohmann besonders bemüht, die rationelle Ernährung der Nutzthiere auf Grund exakter Versuche festzustellen.[1])

Aber auch die specielle Agriculturchemie des Bodens und der Pflanzen verdankt ihm werthvolle Beiträge, die in verschiedenen landwirthschaftlichen Zeitschriften erschienen sind (zumal in den Jahren 1865—1869).

Seine hervorragenden Leistungen auf diesen Gebieten führten ihn 1865 nach München, wo er in nahe Beziehung zu Liebig trat. Ihm hat Stohmann in der liebevoll geschriebenen Abhandlung: *„über Liebig's Beziehungen zur Landwirthschaft“* ein schönes Denkmal gesetzt.[2])

Bald wurde er als ausserordentlicher Professor nach Halle berufen, wo er ausser anderen Arbeiten wichtige Versuche über Ernährung und Gedeihen der Zuckerrübe ausführte. — Im

[1]) Vergl. Henneberg u. Stohmann, Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer (2 Bde. 1860 u. 1864).

[2]) Dies. Journ. [2] 8, 458. (1874.)



Jahre 1871 siedelte er, als Leiter des landwirthschaftlich-physiologischen Laboratoriums, nach Leipzig über. Hier hat er bis zu seinem Tode — am 1. November 1897 — gewirkt, rastlos und frisch, wenn auch nicht in so dauernd nahem Zusamenhang mit dem landwirthschaftlichen Institut der Universität, wie er es gewünscht und erwartet hatte.

In diese Zeit fallen seine grossen literarischen Leistungen, die von einer fast unbegreiflichen Arbeitskraft zeugen, und seine ausgezeichneten thermochemischen Untersuchungen.

Das von Stohmann und Kerl herausgegebene Riesenwerk: „*Encyklopädisches Handbuch der technischen Chemie*", das er zum grösseren Theil selbst verfasst hat (trotz zahlreicher Mitarbeiter), sowie das allen Zuckertechnikern unentbehrliche „*Handbuch der Zuckerfabrikation*", das zahlreiche Auflagen erlebte (1. Aufl. 1878), sodann seine „*Stärkefabrikation*" (1878) legen Zeugniss ab von der unermüdlichen, redlichen, gediegenen Arbeit des Verstorbenen.

Seine umfassenden thermochemischen Untersuchungen erfüllen die letzten 18 Jahre seines Lebens. Er ging dabei von physiologischen Gesichtspunkten aus, indem es ihm daran lag, die Wärmewerthe der wichtigsten Nahrungsmittel sicher zu bestimmen. Aber er erkannte, dass zuvor die Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärmen erheblich verbessert und an einfacher zusammengesetzten Körpern erprobt werden müsse. So entstanden seine zahlreichen, grundlegenden Abhandlungen, die alle — 36 — in dieser Zeitschrift abgedruckt sind.

Neben J. Thomsen und Berthelot werden die thermochemischen Arbeiten Fr. Stohmann's dauernd als classisch gelten.

Chr. Wilh. Blomstrand, am 20. October 1826 in der kleinen schwedischen Stadt Wexiö als Sohn des Gymnasiallehrers Johan Blomstrand geboren, machte seine naturwissenschaftlichen, zumal mineralogischen Studien in Lund (von 1844 an), wo er 1850 zum Dr. phil. promovirt wurde. Erst seit dieser Zeit wandte er sich eifrigst dem chemischen Studium zu. Nachdem er eine Zeit lang Assistent des Professors der Chemie N. J. Berlin, dann Docent gewesen war, erhielt

er die Stellung eines Lehrers an der technischen Schule zu Malmö. Im Jahre 1861 nahm er an der wissenschaftlichen Expedition nach Spitzbergen als Mineraloge Theil; im folgenden Jahre erhielt er die ordentliche Professur für Chemie und Mineralogie in Lund, wo er bis zu seinem Tode — am 5. November ds. Js. — in rastloser Thätigkeit wirkte. Zwei Jahre vor seinem Hinscheiden hatte er sein akademisches Amt niedergelegt, ohne jedoch sich zur Ruhe zu setzen: bis zu seinem plötzlichen Ende war er mit Arbeiten, experimentellen, wie literarischen, eifrigst beschäftigt.

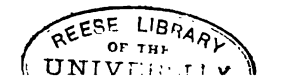
Beim Ueberblick der wissenschaftlichen Leistungen Blomstrand's erkennt man sofort, dass mit seinen zahlreichen Experimentaluntersuchungen stets speculative und historisch-kritische Hand in Hand gehen: zum Theil sind es grössere, wichtige Abschnitte der theoretischen Chemie behandelnde Werke, zum Theil kürzere Abhandlungen, die einzelne Fragen, z. B. nach der Valenz gewisser Elemente oder der Constitution von Körpern zum Gegenstande hatten.

Um zunächst eine kurze Uebersicht der wichtigsten Experimentalarbeiten Blomstrand's zu geben, seien die älteren über Verbindungen des Molybdän, Wolfram, Tantal, Niob genannt: wichtige Beiträge zur gründlichen Kenntniss dieser Elemente selbst.

Sehr umfassend sind seine Arbeiten über Mineralien, zumal solche mit seltenen Bestandtheilen und von bisher unbekannter Zusammensetzung (z. B. Monazit, Ilmenit, Tantalit, Niobit, Euxenit, Polykras und viele andere). Hier bewährte er sich als einer der ersten Mineralchemiker.

Vielen seiner Arbeiten, und gerade den in dieser Zeitschrift veröffentlichten, liegt die Aufgabe zu Grunde, für die wechselnde Valenz einiger Grundstoffe Beweise zu bringen, um Kekulé's Lehre von der constanten Valenz zu widerlegen. Dahin gehören die Abhandlungen über fünfwerthigen Stickstoff, über die Sauerstoffsäuren des Jods, Chlors, über schwefelhaltige Platinbasen, mit verschiedenen Alkoholradicalen.[1]) Besonders wichtig und von nachhaltiger, wenn auch langsam durchdringen-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 3, 186; 27, 161; 34, 433; 38, 345; 40, 305.





der Wirkung war Blomstrand's Auffassung der Diazoverbindungen, in denen er — soweit es sich um Salze handelt — ein At. drei- und ein At. fünfwerthigen Stickstoff annahm[1]); die wohlthuende, objective Art, mit der er in neuester Zeit[2]) zur Beruhigung der streitenden „Diazochemiker" beizutragen sich bemüht hat, wird allen Lesern des Journals noch erinnerlich sein.

Von Blomstrand's grösseren Werken ist ausser einem nur in schwedischer Sprache geschriebenen („*Ueber die Constitution der gepaarten Verbindungen*") besonders die „*Chemie der Jetztzeit*" zu nennen, die damals (1869) zu den originellsten Erscheinungen der chemischen Literatur gehörte und noch jetzt für den, der Sinn für geschichtliche Entwicklung seiner Wissenschaft hat, höchst werthvoll ist.

In diesem Werke suchte Blomstrand den gründlichen Nachweis zu liefern, dass „*die neuere Atomtheorie nur eine consequente, durch die Macht vieler neu entdeckter Thatsachen mit Nothwendigkeit hervorgerufene Entwicklung von Berzelius' Atomlehre ist*". Zugleich betrachtete er als seine Aufgabe, darzulegen, welche Missverständnisse und unbegründete Anschauungen allmählich in das System von Berzelius hineingetragen seien, wodurch es in Vergessenheit gerathen konnte. — Liebevoll bemüht, den Zusammenhang der neuen mit der älteren Chemie nachzuweisen, verstand Blomstrand besser, als die meisten seiner Zeitgenossen, die Männer zu beurtheilen, welche, auf Berzelius fussend, das Heil der Wissenschaft in der Continuität mit seiner Lehre erblickten. So hat z. B. sein Urtheil über die Leistungen Kolbe's und Frankland's, besonders über deren Antheil an der Entwicklung der Valenzlehre, hohes Gewicht.

Mit Stohmann und Blomstrand, diesen um unsere Wissenschaft hochverdienten Forschern lange Jahre in naher Beziehung gestanden zu haben, gehört zu den bleibenden, werthvollen Erinnerungen des Lebens. E. v. Meyer.

---

[1]) Zuerst ausgesprochen in der *Chem. d. Jetztzeit* S. 272 flg.

[2]) Dies. Journ. [2] 53, 169; 54, 305; 55, 481.

Beitrag zur Kenntniss des Chromsulfids und der Sulfochromite;

von

R. Schneider.

Unter den zahlreichen, in den Lehr- und Handbüchern der unorganischen Chemie verzeichneten Methoden zur Darstellung des *Chromsulfids* (Cr_2S_3) findet sich eine von Berzelius[1]) herrührende, die darin besteht, dass man Chromoxyd mit Kalium-Polysulfuret (Schwefelleber) oder nach Fellenberg[2]) mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Schwefel bei sehr hoher Temperatur zusammenschmilzt und der erkalteten Schmelze durch Auslaugen mit Wasser das Schwefelkalium entzieht. Der dabei hinterbleibende Rückstand, ein undeutlich krystallinisches, schwarzgraues, „zerriebenem Graphit ähnlich" aussehendes Pulver, wurde von Berzelius für reines Chromsulfid angesprochen.

Bei den vom Verf. angestellten Versuchen, nach diesem Verfahren Chromsulfid darzustellen, hat sich unschwer erkennen lassen, dass hierbei, man mag das Verhältniss zwischen der chromhaltigen Substanz und dem Schmelzmittel abändern, wie man will, — man mag bei der Schmelzung die Temperatur mässigen oder möglichst hoch steigern, — man mag Kalium- oder Natrium-Polysulfuret als Schmelzmittel anwenden, — — dass zunächst und ohne Weiteres *nicht wirklich reines Chromsulfid* oder doch nicht solches allein erhalten wird, dass vielmehr als Hauptprodukte Kalium-, bezw. Natrium-Sulfochromit, also *wahre Sulfosalze* entstehen, die sich bisher der Beobachtung entzogen haben oder keiner besonderen Beachtung gewürdigt worden sind.

Niemand hat weniger als der Verf. durch dies Versuchsergebniss befremdet sein können. Wie vielleicht im Kreise der älteren Fachgenossen erinnerlich sein wird, haben die in den Jahren 1869—1874 veröffentlichten eingehenden Untersuchungen des Verf. über *„neue Schwefelsalze"* u. A. zu Er-

---

[1]) Lehrbuch 2, 328.

[2]) Pogg. Ann. 50, 77.



gebnissen geführt, denen in der zehnten (Schluss-)Abhandlung[1]) mit folgenden Worten Ausdruck gegeben ist:

> „Aus den vorstehenden Untersuchungen ergiebt sich nun als wesentliches Resultat dies: dass die meisten schweren Metallsulfurete und zwar nicht nur solche, die wie Zweifach-Schwefelzinn, Zweifach-Schwefelplatin und Zweifach-Schwefelpalladium den Charakter wahrer Sulfosäuren an sich tragen, sondern auch viele von denen, die man als positive Schwefelmetalle oder als Sulfobasen anzusprechen gewohnt ist, sich in einem schmelzenden Gemenge von Pottasche (oder Soda) und Schwefel in der Rothglühhitze in mehr oder weniger erheblicher Menge auflösen und entweder als solche — (der seltenere Fall) — oder verbunden mit dem Alkalisulfuret unter der Form von Schwefelsalzen — (der bei Weitem häufigere Fall) — aus der erkaltenden Schmelze auskrystallisiren."

Nur in 3 Fällen (nämlich bei Schwefelblei und Schwefelcadmium, wenn aus Kalium-Polysulfuret, und bei Kobaltsesquisulfuret, wenn aus Natrium-Polysulfuret auskrystallisirt) fand die Ausscheidung der reinen unverbundenen Schwefelmetalle statt; in allen anderen (etwa 30) Fällen wurde die Bildung bis dahin völlig unbekannter, zum Theil äusserlich sehr schöner Sulfosalze beobachtet.

Unter den bekannteren und wichtigeren Sulfureten scheinen nun zur Bildung solcher Sulfosalze die *Sesquisulfurete* (mit alleiniger Ausnahme von Co_2S_3) besonders geneigt zu sein. Zu diesen aber zählt auch das *Chromsulfid* (Cr_2S_3) und dem entsprechend verhält es sich gegen schmelzende Alkali-Polysulfurete, d. h. es löst sich in diesen bei hoher Hitze in allerdings nur beschränkter Menge auf und krystallisirt daraus beim Erkalten unter der Form wahrer Sulfosalze, *Sulfochromite*, in denen es unbestritten als schwache Sulfosäure[2]) fungirt.

---

[1]) Pogg. Ann. 153, 599.

[2]) In Michaelis' Lehrbuch (2, 1093) findet sich in dem Abschnitt über *Chromsulfid* (Cr_2S_3) die wörtliche Angabe: „Mit den Alkalisulfiden bildet es Sulfosalze, es ist also eine Sulfobase."

So viel man weiss, waren Verbindungen von Chromsulfid mit Alkalisulfiden (etwa Na_2S, Cr_2S_3) bisher so gut wie unbekannt; wären aber

Das Wenige, was die chemische Litteratur über *Sulfochromite* aufzuweisen hat, beschränkt sich im Wesentlichen auf einige Angaben von Gröger[1]) aus dem Jahre 1880.

Gröger hat gezeigt, dass gewisse Chromite (d. h. die seit lange bekannten, der sog. Spinellreihe angehörigen Verbindungen von Chromoxyd mit basischen Oxyden), so namentlich das Zink-, das Eisen- und das Manganchromit, wenn sie im Gemenge mit Schwefel im Wasserstoffstrome und schliesslich in Schwefeldampf stark erhitzt werden, sich in die entsprechenden Sulfochromite verwandeln. Auf diese Weise wurden das *Zink-Sulfochromit* ($ZnCr_2S_4 = ZnS, Cr_2S_3$) als dunkelbraunviolettes Pulver, das *Ferro-Sulfochromit* ($FeCr_2S_4 = FeS, Cr_2S_3$), die dem Chromeisenstein entsprechende Verbindung, als schwarzes, in Wasser und Salzsäure unlösliches Pulver, endlich das *Mangano-Sulfochromit* ($MnCr_2S_4 = MnS, Cr_2S_3$) als ein in Wasser und Salzsäure unlösliches chocoladenbraunes Pulver erhalten. Auch das Sulfid Cr_3S_4, welches nach Gröger beim Erhitzen von Chromhydroxyd mit Schwefel im Wasserstoffstrome regelmässig und stets von constanter Zusammensetzung erhalten wird, lässt sich, als *Chromo-Sulfochromit* = CrS, Cr_2S_3 aufgefasst, den vorerwähnten Sulfochromiten als Analogon anreihen.

---

solche bekannt gewesen, so ist sicher, dass das Chromsulfid darin nicht als Sulfobase, sondern als schwache Sulfosäure fungirt haben würde.

Der demnach in der vorstehenden Angabe von Michaelis liegende Widerspruch erklärt sich nun einfach daraus, dass Michaelis, während er aus Graham-Otto's Lehrbuch (3, 125) den Abschnitt über das Chromsulfid fast wörtlich übernommen hat, unglücklicher Weise für die dort verzeichneten Worte: „Mit den Sulfiden bildet es Sulfosalze, es ist also eine Sulfobase" geschrieben hat „Mit den Alkalisulfiden bildet es Sulfosalze, es ist also eine Sulfobase."

Offenbar hat Otto das Wort „Sulfide" hier gebraucht als ein Synonym für starke Sulfosäuren (z. B. As_2S_5 oder MoS_3) und es ist ja aus den Angaben von Berzelius (Lehrbuch 3, 1094) hinreichend bekannt, dass sich das Chromsulfid mit diesen Sulfosäuren zu wahren Sulfosalzen verbinden lässt, in denen es dann selbstverständlich als Sulfobase fungirt.

Der von Otto gemachte Zusatz „es ist also eine Sulfobase" erscheint demnach — richtig verstanden — durchaus berechtigt; in der Lesart von Michaelis bezeichnet er wegen des unmittelbar vorher eingeschalteten Wortes „Alkalisulfide" einen unverkennbaren Widerspruch.

[1]) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 81, 531; auch Jahresber. f. 1880, S. 310.

Auf Sulfochromite mit alkalischer Basis hat Gröger seine Versuche nicht ausgedehnt. Zwar hat er es am Ende seiner Abhandlung als wahrscheinlich bezeichnet, dass auch die Alkalisulfide mit Chromsulfid Doppelverbindungen bilden, doch ist von ihm nicht der geringste experimentelle Beweis für die Existenz derartiger Verbindungen erbracht worden.

Auch Moissan [1]) hat diesen Gegenstand nur ganz flüchtig und oberflächlich gestreift, denn er beschränkt sich auf die magere Angabe, dass, wenn man eines der Chromsulfide (Sulfür oder Sulfid) in geschmolzenes Kaliumsulfid wirft, bei der Behandlung mit Wasser eine Doppelverbindung als rothes, anscheinend krystallinisches Pulver erhalten wird, welches von der Lösung des Alkalisulfids nicht angegriffen, durch Wasser aber in seine Componenten zerlegt wird.

Schafarik [2]) hat darauf hingewiesen, dass die beim Zusammenschmelzen von chromsaurem Kali und Schwefelleber von ihm erhaltenen schwarzgrünen Krystallblättchen das spec. Gew. 2,79 besassen und durch Salpetersäure leicht oxydirt wurden, während das durch Glühen von Chromchlorid in Schwefelwasserstoff erhaltene Chromsulfid das spec. Gew. 3,77 zeigt und selbst durch rauchende Salpetersäure nicht angegriffen wird. Auf Grund dieser Beobachtungen hat Schafarik die Vermuthung ausgesprochen, dass das erstere Präparat nicht wirklich — wie Berzelius angenommen hatte — Chromsulfid, sondern ein alkalisches Doppelsulfid gewesen sein möge. Diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit näher zu prüfen, scheint Schafarik indess unterlassen zu haben.

So fehlt es bis jetzt an jedem sicheren, auf genaue Untersuchungen gegründeten Nachweis für die Existenz alkalischer Sulfochromite. Diese Lücke auszufüllen, ist der Zweck der folgenden Mittheilungen.

1. Kalium-Sulfodichromit, $K_2S, 2Cr_2S_3$ oder $K_2(Cr_4S_7)$.

Diese Verbindung wird am sichersten erhalten durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 1 Thl. neutr.

---

[1]) Compt. rend. **90**, 817.

[2]) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **47**, 258; auch dies. Journ. **90**, 9; auch Jahresber. f. **1863**, S. 225.

chromsaurem Kali[1]) mit 24 Thln. reinem kohlensaurem Kali und 24 Thln. Schwefel im bedeckten Tiegel über der Gebläselampe. Die geschmolzene Masse ist etwa 20 Minuten bei heller Rothglühhitze in Fluss zu erhalten und darauf einer langsamen Erkaltung zu überlassen.

Aus der erkalteten Schmelze scheiden sich bei der Behandlung mit kaltem Wasser in grosser Menge darin eingelagerte, röthlich blaugraue Krystallblätter (äusserst dünne, scharf ausgebildete hexagonale Tafeln) ab, die in der gleichzeitig entstehenden Schwefelkaliumlauge keine bemerkbare Veränderung erfahren.[2])

Wird die Menge des Schmelzmittels erheblich beschränkt, werden z. B. auf 1 Thl. chroms. Kali nur 6 Thle. kohlens. Kali und ebenso viel Schwefel angewandt, so hinterlässt die Schmelze bei der Behandlung mit Wasser ein schwarzgraues, undeutlich krystallinisches Pulver, dem nur ganz vereinzelte, kaum erkennbare Kryställchen beigemengt zu sein pflegen. Steigert man die Menge des Schmelzmittels auf das Doppelte, so finden sich zwar besonders in der oberen Schicht der Schmelze zahlreiche kleine Krystalle eingelagert, doch sind dieselben noch mit viel von jenem schwarzgrauen Pulver untermengt und sie können davon selbst durch wiederholtes Schlämmen nicht vollständig befreit werden. Erst wenn die Menge des Schmelzmittels bis zu dem oben angegebenen Verhältniss und die Temperatur bis zur hellen Rothgluth gesteigert wird, zeigt sich die ganze Schmelze bis zur Bodenschicht mit grösseren Krystallblättern erfüllt.[3])

---

[1]) Anstatt dessen können auch entsprechende Mengen von zweifach chromsaurem Kali oder von Chromoxyd oder von Chromalaun angewendet werden, doch hat es scheinen wollen, als wenn sich das neutrale chromsaure Kali für den verliegenden Zweck am besten eigne.

[2]) Krystalle dieser oder ähnlicher Art scheinen es gewesen zu sein, die Schafarik (s. oben) beobachtet, aber nicht näher untersucht hat. Die von ihm gemachte Angabe, dass diese Krystallblättchen eine schwarzgrüne Farbe besitzen, beruht indes auf einem Irrthum, der sich wohl daraus erklärt, dass dieselben, unter der gelben Schwefelkaliumlauge gesehen, grün erscheinen; nach dem Auswaschen und Trocknen zeigen sie eine deutlich ins Röthlichblaue getönte graue Farbe.

[3]) Sollte auch diesen noch wenig pulverige Substanz beigemengt sein, so lässt sich dieselbe durch Schlämmen mit conc. Schwefelkaliumlauge von den weit dichteren Krystallen ziemlich leicht trennen.

Während diese von der sich schnell concentrirenden Schwefelkaliumlauge, innerhalb deren sie zur Ausscheidung kommen, nicht angegriffen werden, erfahren sie bei längerer Berührung mit Wasser (besonders bei gleichzeitigem Luftzutritt) einen Verlust an Schwefelkalium; sie müssen daher zwar gründlich, aber doch mit thunlichster Beschleunigung ausgewaschen werden. Diese Nothwendigkeit des gründlichen Auswaschens einerseits und die Gefahr eines Verlustes an Schwefelkalium bei zu langer Dauer desselben andererseits erschweren es einigermassen, für den Zweck der Analyse ein völlig unverändertes und hinreichend reines Präparat zu gewinnen. Daraus z. Th. mag es sich erklären, dass bei einer der folgenden Analysen die Kaliumbestimmung von einem nicht ganz geringen Verluste getroffen worden ist.

Die Analysen sind nach bekannten Methoden ausgeführt worden. Bemerkt sei nur, dass die Bestimmung des Schwefels und die Trennung desselben vom Chrom stets durch Schmelzen der betreffenden Substanz mit Salpeter (und etwas Kali) im Silbertiegel bewirkt wurde.

I. *Sorgfältig gereinigte Krystalle, die indess einige Tage unter einer mässig verdünnten Schwefelkaliumlauge gestanden hatten.*

1. 0,279 Grm., durch Königswasser zersetzt, gaben 0,168 Grm. Chromoxyd und 0,085 Grm. schwefelsaures Kali.

2. 0,146 Grm. gaben 0,471 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. *Kleine, weniger ansehnliche, doch reine Krystalle* einer anderen Darstellung.

0,212 Grm. lieferten 0,126 Grm. Chromoxyd und 0,072 Grm. schwefelsaures Kali.

III. *Sehr reine, grössere Krystallblätter* einer besonderen Darstellung.

1. 0,250 Grm. gaben 0,147 Grm. Chromoxyd und 0,083 Grm. schwefelsaures Kali.

2. 0,151 Grm. gaben 0,089 Grm. Chromoxyd und 0,478 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen führen auf das atom. Verhältniss:

$$\begin{matrix} K & Cr & S \\ 2 : & 4 : & 7 \end{matrix}$$

wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

	Berechnet für $K_2Cr_4S_7$:	Gefunden:				
		I.		II.	III.	
		1.	2.		1.	2.
K	15,29	13,65	—	15,23	14,88 %	—
Cr	40,94	41,30	—	40,75	40,32	40,42 %
S	43,77	—	44,31	—	—	43,66 „
	100,00					

Hiernach dürfte die empirische Formel $K_2Cr_4S_7$ trotz des unter I eingetretenen Verlustes an Kalium nicht zu beanstanden sein, um so weniger, als bei allen Analysen Chrom und Schwefel fast genau in dem Verhältniss von $Cr_4 : S_7$ gefunden wurden.

Welcher rationelle Ausdruck der Verbindung zukomme, darüber lässt sich schwer entscheiden. Wenn einerseits ihre Bildungsweise und ihr Verhalten gegen Wasserstoff (s. weiter unten) zu Gunsten der Formel $K_2S, 2Cr_2S_3$ zu sprechen scheint, so lässt sich andererseits nicht verkennen, dass ihr Verhalten gegen Salzsäure (s. w. unten) sich am Besten mit der Formel $K_2(Cr_4S_7)$ in Einklang befindet, wonach sie als die Kaliumverbindung des schwefelreichen Radicals Cr_4S_7 erscheinen würde. Für welchen Ausdruck man sich aber auch entscheiden mag, so muss die Verbindung jedenfalls als

Kalium-Sulfodichromit

bezeichnet werden.

In hohem Grade auffallend ist es, dass trotz des bei der Darstellung der Verbindung angewandten sehr grossen Ueberschusses an Schwefelkalium niemals das einfache Sulfochromit $K_2(Cr_2S_4)$, sondern ausschliesslich das hier besprochene Sulfodichromit gebildet wird. Es ist dies um so auffallender, als unter ganz ähnlichen Verhältnissen aus einer schwefelnatriumhaltigen Schmelze stets und nur das normale und einfache Sulfochromit $Na_2(Cr_2S_4)$ erhalten wird. (S. darüber w. unten.)

Das Kalium-Sulfodichromit bildet ziemlich lebhaft metallglänzende, röthlich blaugraue, meist sehr deutlich ausgebildete Krystallblätter von hexagonaler Form. Dieselben erscheinen unter dem Mikroskop undurchsichtig; nur die dünnsten Exemplare sind mit lichtbräunlicher oder bräunlichgelber Farbe durchscheinend. Ihr spec. Gew. ist (bei 15°) = 2,77.[1])

[1]) Schafarik (a. a. O.) hat für die von ihm beobachteten Krystalle den Werth 2,79 angegeben und danach scheint es in der That, als wenn er die hier in Rede stehende Substanz unter den Händen gehabt habe.

Bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft völlig haltbar, erfährt die Verbindung auch beim Erhitzen unter Luftabschluss keinerlei Veränderung. Bei freiem Luftzutritt anhaltend erhitzt, giebt sie unter schwachem Erglühen schweflige Säure aus; der Rückstand liefert bei der Behandlung mit Wasser unter Hinterlassung von graugrünem Chromoxyd einen neutral reagirenden Auszug, der eine reichliche Menge schwefelsaures Kali enthält.

Vom Verhalten der Verbindung gegen Wasser ist schon weiter oben die Rede gewesen. Ueber ihr Verhalten gegen Salzsäure wird weiter unten berichtet werden. Von starker Salpetersäure, noch leichter von Königswasser, wird sie beim Erhitzen unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt, dagegen von Kali und Ammoniak nicht in bemerkbarer Weise angegriffen.

Von besonderem Interesse ist ihr Verhalten gegen Wasserstoff. Wird sie nämlich im Wasserstoffstrome bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, so verliert sie $^1/_7$ ihres Schwefelgehaltes, der hierbei als Schwefelwasserstoff entweicht. Die Krystalle behalten dabei ihre Form und ihren Glanz unverändert bei, ihre Farbe aber verwandelt sich aus Blaugrau in Dunkelstahlgrau. Die Zusammensetzung des Reduktionsrückstandes ergiebt sich aus Folgendem:

0,163 Grm. (unter CO_2 scharf getrocknet) gaben, durch Schmelzen mit Salpeter zersetzt, 0,104 Grm. Chromoxyd und 0,475 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet für $K_2Cr_4S_6$:	Gefunden:
K	16,31	—
Cr	43,68	43,74 %
S	40,01	40,02 „
	100,00	

Die Reaction vollzieht sich also im Sinne der Zeichen

$$K_2(Cr_4S_7) + H_2 = H_2S + K_2(Cr_4S_6)$$

oder

$$K_2S, 2Cr_2S_3 + H_2 = H_2S + K_2S, Cr_2S_3 + 2CrS.$$

Die letztere Gleichung lässt deutlicher als die erste erkennen, dass nur die eine, offenbar lose gebundene Hälfte des Chromsulfids reducirt[1]) wird, während der Rest K_2S, Cr_2S_3

[1]) Bekanntlich wird nach den Angaben von Moissan (Compt. rend. 90, 817) auch das freie Chromsulfid durch längeres Glühen im Wasserstoffstrome zu Chromsulfür reducirt.

oder $K_2(Cr_2S_4)$ unangegriffen bleibt, ganz ebenso wie unter denselben Bedingungen die weiter unten zu besprechende Natriumverbindung $Na_2(Cr_2S_4)$ sich der Reduction durch Wasserstoff entzieht.

Der Reductionsrückstand kann demnach betrachtet werden entweder als ein Gemenge oder als eine lose Verbindung von Kaliumsulfochromit $K_2(Cr_2S_4)$ mit Chromsulfür CrS. Sollte, was das Wahrscheinlichere ist, eine Verbindung vorliegen, so würde diese auch als ein nach der Formel

$$\left.\begin{matrix} CrS \\ K_2S \\ CrS \end{matrix}\right\} Cr_2S_3$$

zusammengesetztes Sulfosalz aufgefasst und dann mit Recht als

Kaliumchromo-Sulfochromit

bezeichnet werden können.

2. Verhalten des Kalium-Sulfodichromits gegen Salzsäure.

Wird reines krystallisirtes Kalium-Sulfodichromit *bei möglichst abgehaltener Luft* mit mässig verdünnter Salzsäure (1:1) übergossen, so wird bei hinreichend lange fortgesetzter Behandlung der ganze Kaliumgehalt des Sulfosalzes ausgezogen, *ohne dass eine bemerkenswerthe Entwickelung von Schwefelwasserstoff stattfindet.* (Selbst beim Uebergiessen der krystallisirten Verbindung mit conc. Salzsäure tritt bei gewöhnlicher Temperatur kein Schwefelwasserstoff auf.) Dabei wird die Krystallform des angewandten Sulfosalzes unverändert beibehalten, während der Glanz etwas matter wird und die Farbe aus Blaugrau in reines Grau übergeht.

Dies Verhalten kann nicht wohl anders gedeutet werden, als im Sinne der Gleichung:

(1) $$K_2(Cr_4S_7) + 2HCl = 2KCl + H_2(Cr_4S_7)$$

Es entsteht also allem Anschein nach die dem Kaliumsalz entsprechende Sulfosäure, die als

Hydrogen-Sulfodichromit

zu bezeichnen sein möchte.

Diese Verbindung besitzt indess nur einen äusserst geringen Grad von Beständigkeit, da sie sehr geneigt ist, in

Berührung mit der atm. Luft eine Zersetzung nach der Gleichung:

(2) $$H_2(Cr_4S_7) + O = H_2O + Cr_4S_7$$

zu erfahren. Zieht man nun in Betracht, dass der Wasserstoffgehalt derselben noch nicht 0,5% (genau 0,46%) beträgt, und erwägt man ferner, dass es sehr schwierig, ja kaum möglich ist, während des Abfiltrirens, Auswaschens und Trocknens den Zutritt der Luft völlig abzuschliessen, so ist wohl ersichtlich, dass es trotz aller Vorsicht nicht gelingt, sie im ganz unzersetzten Zustande und mit dem unverkürzten Gehalte an Wasserstoff der Analyse zugänglich zu machen.

Man muss sich unter diesen Umständen darauf beschränken, nachzuweisen, dass sie überhaupt Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil enthält. Dies gelingt noch am ehesten dadurch, dass man die anhaltend (am Besten im Vacuum) getrocknete Substanz im Strome von trockener Kohlensäure ganz mässig erhitzt, wobei sie sich nach der Gleichung:

(3) $$H_2(Cr_4S_7) = H_2S + 2\,Cr_2S_3$$

zersetzt — ein Verhalten, vergleichbar demjenigen, welches an dem von Kühn[1]) dargestellten Hydrogen-Sulfostannat bei entsprechender Behandlung beobachtet wird ($H_2SnS_3 = H_2S + SnS_2$).

Leitet man das aus dem Apparate austretende Gasgemenge durch eine ammoniak. Lösung von Kupfernitrat, so lässt sich aus dem Schwefelgehalte des gefällten Schwefelkupfers leicht die entsprechende Menge Schwefelwasserstoff, bezw. Wasserstoff berechnen.

Gewöhnlich findet man indess aus den oben angedeuteten Gründen im getrockneten Rückstande nur noch einen verhältnissmässig kleinen Bruchtheil der Sulfosäure unzersetzt; der grössere Theil hat bereits Zersetzung nach Gleichung 2 (s. oben) erfahren und ist daher wesentlich nach der Formel Cr_4S_7 zusammengesetzt. Daraus und aus dem Verhalten der Verbindung Cr_4S_7, sich bei weiter gesteigerter Temperatur im Sinne der Zeichen:

$$Cr_4S_7 = S + 2\,Cr_2S_3$$

zu zersetzen, erklärt es sich denn auch, dass nach dem Entweichen des Schwefelwasserstoffs bei etwas gesteigerter Hitze

---

[1]) Ann. Chem. 84, 110; s. auch Michaelis, Lehrb. 2, 1284.

eine nicht unerhebliche Menge von Schwefel absublimirt, während *reines Chromsulfid* als letzter Zersetzungsrest hinterbleibt.

In einem Falle wurden bei Anwendung von 1 Grm. Kalium-Sulfodichromit (in fein zerriebenen Krystallen) nach lange fortgesetzter Behandlung mit Salzsäure (bei Luftabschluss) aus dem 0,848 Grm. betragenden Rückstande 0,0154 Grm. Schwefelwasserstoff entwickelt.

Aus diesen Daten ergiebt sich durch einfache Rechnung, dass in dem mit Salzsäure erschöpften und getrockneten Rückstande enthalten waren:

0,1974 Grm. $H_2(Cr_4S_7)$, entspr. den gefundenen 0,0154 Grm. H_2S und 0,6506 Grm. Cr_4S_7 (a. d. Diff.);

demnach war nur etwa *der vierte Theil* der ursprünglich gebildeten Sulfosäure *unzersetzt* geblieben.

Bei der somit erwiesenen grossen Unbeständigkeit dieser Verbindung hat auf eine nähere Untersuchung derselben verzichtet werden müssen; ihre Existenz dürfte indess nach dem Vorstehenden nicht zweifelhaft sein.

Findet die Behandlung des Kalium-Sulfodichromits mit Salzsäure von vornherein *bei freiem Luftzutritt* statt, so gestalten sich die Verhältnisse anders und wesentlich einfacher: es greifen für die vorübergehend entstehende Sulfosäure sofort die Bedingungen der obigen Gleichung 2 Platz und der Rückstand entwickelt, weil eben frei von Sulfosäure, beim mässigen Erhitzen im Kohlensäurestrome *keine Spur von Schwefelwasserstoff*, er verhält sich vielmehr genau so, wie es oben für die Verbindung Cr_4S_7 angegeben ist, d. h. er giebt beim Erhitzen $^1/_7$ seines Schwefelgehaltes ab, *reines Chromsulfid* hinterlassend.

0,285 Grm. eines solchen Rückstandes verloren beim Erhitzen unter CO_2 0,023 Grm. = *8,07 proc.* Schwefel; der Theorie nach beträgt $^1/_7$ des Schwefelgehaltes *7,39 proc.*

Aus 0,235 Grm. des von Schwefel befreiten Restes wurden 0,177 Grm. Chromoxyd und 0,823 Grm. schwefelsaurer Baryt abgeschieden.

	Berechnet für Cr_2S_3:	Gefunden:
Cr	52,19	52,08 %
S	47,81	48,09 „
	100,00	100,17 %.

So wird bei diesem Verfahren, die Behandlung des Sulfodichromits mit Salzsäure mag bei Abschluss oder bei Zutritt der Luft stattgefunden haben, als letzter Zersetzungsrest stets

ein sehr reines Chromsulfid erhalten. Die äussere Beschaffenheit des letzteren ist verschieden und abhängig von der Beschaffenheit des zur Darstellung benutzten Sulfochromits. Wurde dies als Krystallpulver angewandt, so bildet auch das Chromsulfid ein Krystallpulver von graphitgrauer Farbe und mattem Metallglanz; war dagegen das Sulfochromit in deutlich ausgebildeten Krystallblättchen benutzt worden, so bildet das Sulfid ein lockeres Aggregat metallglänzender, blättriger Krystalle, ganz ähnlich denen, die beim Glühen von Chromchlorid in Schwefelwasserstoff erhalten werden.

3. Darstellung des Chromsulfids nach Berzelius.

Wie oben bereits angegeben wurde, hat Berzelius den bei der Behandlung der aus Chromoxyd und Schwefelleber bereiteten Schmelze mit Wasser hinterbleibenden unlöslichen Rückstand, ein graphitgraues, undeutlich krystallinisches Pulver, als *reines Chromsulfid* angesprochen. Analytische Beläge für die Zusammensetzung dieses Rückstandes sind, soweit der Verf. hat nachkommen können, nicht beigebracht worden.

Auf ganz ähnliche Weise und ohne Zweifel auf Veranlassung von Berzelius hat Fellenberg (a. a. O.) Chromsulfid darzustellen versucht und zwar wurde bei diesen Versuchen, wie ausdrücklich angegeben ist, die Schmelze mit Wasser *ausgekocht*, um sie möglichst vollständig von Schwefelkalium zu befreien.

Aus 0,286 Grm. des getrockneten Rückstandes erhielt Fellenberg bei der Analyse 0,976 Grm. schwefelsauren Baryt = 46,50 % Schwefel, während die Formel Cr_2S_3 47,81 % erfordert; aus der Differenz wurde der Chromgehalt, der der Theorie nach 52,19 % beträgt, zu 53,5 % gefunden.

Da die Analyse einen Verlust von 1,3 % Schwefel aufweist und da das Chrom gar nicht direct bestimmt wurde, so konnten Zweifel darüber, ob wirklich reines Chromsulfid der Untersuchung vorgelegen habe, nicht wohl abgewiesen werden. Es erschien daher eine wiederholte Prüfung des ganzen Verfahrens angezeigt, und zwar um so mehr, als die Brauchbarkeit desselben schon von gewisser Seite (s. w. unten) in Frage gestellt worden war.

Leider hat weder Berzelius noch Fellenberg angegeben, in welchem Verhältniss die chromhaltige Substanz (Cr_2O_3) und das Schmelzmittel bei ihren Versuchen angewendet worden sind, obwohl doch das Ergebniss der Schmelzung durch dies Verhältniss wesentlich beeinflusst wird. Da indess bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser weder im einen noch im anderen Falle das Auftreten deutlicher Krystalle beobachtet wurde — was bei Anwendung einer grösseren Menge des Schmelzmittels bestimmt der Fall gewesen sein würde —, so liegt der Schluss nahe, dass das Schmelzmittel bei jenen Versuchen nur *in relativ geringer Menge* angewendet worden ist.

Um diesen Verhältnissen möglichst nahezukommen, wurde 1 Thl. reines Chromhydroxyd mit 6 Thln. kohlens. Kali und 6 Thln. Schwefel $^1/_4$ Stunde lang bei heller Rothgluth über dem Gebläse zusammengeschmolzen. Das aus der gröblich zerkleinerten Schmelze bei der Behandlung mit Wasser sich ausscheidende schwarzgraue, undeutlich krystallinische Pulver wurde zunächst durch Decantiren, dann auf dem Filtrum bis zur völligen Entfernung der gelben Schwefelkaliumlauge ausgewaschen. Der Rückstand[1]) wurde darauf anhaltend und wiederholt mit dest. Wasser ausgekocht, bis eine abfiltrirte Probe des Auszuges beim Abdampfen keinen wägbaren Rückstand hinterliess. Es währt lange, ehe man dahin gelangt, da das Kalium-Sulfodichromit, wie leicht es auch einen Theil des Schwefelkaliums

---

[1]) Eine getrocknete Probe dieses Rückstandes zeigte bei der Analyse, obgleich er während des Auswaschens sicher schon einen Theil des gebundenen Schwefelkaliums verloren hatte, noch einen Kaliumgehalt von nahezu 8,5 %. Es wird dies ausdrücklich angeführt, um zu zeigen, dass die Schmelze von vornherein nicht Chromsulfid als solches oder doch nicht solches allein, wie Berzelius vermuthet zu haben scheint, sondern in vorwiegender Menge Kalium-Sulfodichromit eingelagert enthielt.

Sollte bei den Versuchen von Berzelius eine noch geringere Menge Schmelzmittel als im obigen Falle angewendet worden sein, so wäre es ja wohl möglich, dass in Folge der noch stärkeren Verarmung der Schmelze an Schwefelkalium ein Theil des Chromsulfids sich als solches in derselben ausgeschieden habe, doch dürfte es auch für diesen Fall nach den vorliegenden Beobachtungen nicht als wahrscheinlich gelten, dass es dabei ohne gleichzeitige Bildung und Ausscheidung von Kalium-Sulfodichromit abgegangen sei.

schon an kaltes Wasser abgiebt, den letzten Rest desselben hartnäckig zurückhält.[1])

Das so erhaltene Präparat bildet, nachdem es unter CO_2 scharf getrocknet worden ist, ein fast rein schwarzes Pulver; wird es aber im Mörser mit dem Pistill stark zusammengedrückt, so erscheint die Oberfläche graphitgrau und mattglänzend — also ganz so, wie es **Berzelius** an seinem Präparat beobachtet hat.

Die Zusammensetzung desselben ergiebt sich aus Folgendem:

1. 0,297 Grm. hinterliessen nach anhaltendem Rösten an der Luft 0,223 Grm. graugrünes Chromoxyd.

2. 0,322 Grm. gaben, mit Salpeter und Kali geschmolzen, 0,243 Grm. Chromoxyd und 1,122 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet für Cr_2S_3:	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
Cr	52,19	51,52	51,74 %
S	47,81	—	47,53 „
	100,00	—	99,27 %.

Diese Zahlen zeigen, dass nach dem von **Berzelius** angegebenen Verfahren in der That — wenn auch nicht gerade auf bequeme Weise — ein fast *reines Chromsulfid* erhalten werden kann. Es ist somit kein Grund vorhanden, dies Verfahren aus der Reihe der brauchbaren Methoden zur Darstellung des Chromsulfids zu streichen oder dasselbe zu ignoriren, wie auffallender Weise im Neuen Handwörterbuche der Chemie, Bd. II, S. 681 — und zwar anscheinend lediglich auf Grund der nicht beweiskräftigen Argumente von **Schafarik** (a. a. O.) — geschehen ist. Es sollten doch auf Versuche gegründete Angaben von **Berzelius** nicht ohne Weiteres als abgethan betrachtet werden, wenn deren Unrichtigkeit nicht bis zur Evidenz erwiesen werden kann.

Das allerdings muss zugegeben werden, dass **Berzelius** in der irrthümlichen Meinung, das Chromsulfid sei als solches und nur als solches der Schmelze eingelagert, die Bildung und das Vorhandensein des Sulfochromits übersehen hat; doch war

---

[1]) Durch Zusatz weniger Tropfen Salzsäure zum Waschwasser kann übrigens die Erschöpfung des Rückstandes an Kaliumsalz wesentlich beschleunigt werden.

dieser Irrthum für das Endergebniss des Verfahrens ohne Belang, da, nachdem die Schmelze zunächst vom Ueberschuss an Kalium-Polysulfuret befreit worden war, bei fortgesetzter Behandlung des Rückstandes mit heissem Wasser auch dem darin enthaltenen Sulfosalz das Schwefelkalium allmählich vollständig entzogen wurde.

4. Natrium-Sulfochromit, Na_2S, Cr_2S_3 oder $Na_2(Cr_2S_4)$.

Diese Verbindung wird je nach der Menge des angewandten Schmelzmittels und je nach der höheren oder niedrigeren Schmelztemperatur von verschiedener Beschaffenheit erhalten.

Wendet man ein inniges Gemenge von 1 Thl. neutralem chroms. Kali[1]), 25—30 Thln. trockener Soda und ebenso viel Schwefel (also einen sehr erheblichen Ueberschuss an Schmelzmittel) an und erhält man die Masse, nachdem sie gleichmässig geschmolzen ist, 20—25 Minuten lang in feurigem Fluss, so resultirt eine Schmelze, aus der sich, wenn sie nach dem Erkalten mit Wasser behandelt wird, zahllose, äusserst dünne, blättrige, diamantartig glänzende Kryställchen (bisweilen bis zu 3 Mm. im Durchmesser) ausscheiden, die schon mit blossem Auge, deutlicher bei schwacher Vergrösserung, als scharf ausgebildete, hexagonale Tafeln erkannt werden. Sie sind mit lichtmohnrother bis dunkelgranatrother Farbe durchscheinend und gewähren schon bei schwacher Vergrösserung ein mikroskopisches Bild von ungewöhnlicher Schönheit.

Von besonders schöner Beschaffenheit und merkwürdiger Weise *völlig kaliumfrei* wird diese Verbindung dann erhalten, wenn man bei der Darstellung die Hälfte der Soda durch reine Pottasche ersetzt, wodurch die Schmelze zugleich leichtflüssiger gemacht wird. Diese Erscheinung kann wohl nur durch die Annahme erklärt werden, dass die Natriumverbindung in dem schmelzenden Polysulfuret schwerer löslich ist, als die entsprechende Kaliumverbindung und dass daher *jene vor dieser* aus der erkaltenden Schmelze auskrystallisirt.[2])

[1]) Auch in diesem Falle kann das neutrale chromsaure Kali — obwohl nicht mit besserem Erfolg — durch entsprechende Mengen von zweifach chromsaurem Kali oder von Chromoxyd ersetzt werden.

[2]) Schon früher (Pogg. Ann. 138, 616) hat der Verf. auf eine ähnliche Erscheinung aufmerksam gemacht. Das *Natriumplatin-Sulfostannat*

Wie man aber auch bei der Darstellung des qu. Sulfochromits verfahren mag: ein grosser Ueberschuss an Alkali-Polysulfuret, die Anwendung einer hohen, die helle Rothgluth erreichenden Temperatur bei ziemlich langer Schmelzdauer und langsame Erkaltung der Schmelze, — das sind die nothwendigen Bedingungen für die Erzielung eines günstigen Resultates. Dies Alles weist darauf hin, dass das Chromsulfid, bezw. das Natrium-Sulfochromit in dem schmelzenden Alkalipolysulfuret nur schwer und nur bei sehr hoher Temperatur löslich ist.

Fehlte es an Schmelzmittel und wurde die Temperatur nicht hoch genug gesteigert, so findet sich besonders in den unteren Schichten der Schmelze den Krystallen ein schwarzbraunes, undeutlich krystallinisches Pulver beigemengt, von welchem die Krystalle selbst durch wiederholtes Schlämmen nur schwierig getrennt werden können.

Die Krystallblättchen sind, da sie bei längerer Berührung mit Wasser (besonders bei gleichzeitigem Luftzutritt) eine partielle Zersetzung (unter Verlust von Schwefelnatrium) erfahren, nach Entfernung der Schwefelnatriumlauge (welche nicht zersetzend darauf einwirkt) schnell mit kaltem Wasser auszuwaschen, zwischen Fliesspapier stark abzupressen und bei gelinder Wasserbadwärme zu trocknen. Sie erscheinen dann lichtgrau mit einem deutlichen Stich in's Bräunliche und zeigen lebhaften, an Diamantglanz grenzenden Metallglanz.

Die Zusammensetzung derselben ergiebt sich aus Folgendem:

1. 0,368 Grm. (bei 110° getrocknet), durch Königswasser zersetzt, gaben 0,196 Grm Chromoxyd und 0,183 Grm. schwefelsaures Natron.

2. 0,114 Grm., mit Salpeter und Kali geschmolzen, gaben 0,378 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diesen Zahlen entspricht das einfache atomistische Verhältniss:

$$\begin{matrix} Na & Cr & S \\ 1 : & 1 : & 2 \end{matrix},$$

woraus sich mit Rücksicht auf das Gesammtverhalten der Verbindung als wahrscheinlichster Ausdruck die Molekular-Formel $Na_2(Cr_2S_4)$ ableitet.

($Na_2S, 3PtS\}SnS_2$) krystallisirt aus einer Schmelze, die auf 20—30 Thle. Pottasche nur 1 Thl. Soda enthält, im reinen Zustande und *völlig frei von Schwefelkalium.*

	Berechnet für $Na_2Cr_2S_4$:	Gefunden: 1	2.
Na	16,50	16,33 %	—
Cr	37,58	37,44 „	—
S	45,92	—	45,53 %.
	100,00		

Dieselbe Verbindung, jedoch nicht krystallisirt, sondern im Zustande eines vollkommen gleichmässigen, rothbraunen, undeutlich krystallinischen Pulvers wird bequem und sicher erhalten, wenn man ein inniges Gemenge von 2 Thln. neutr. chroms. Kali, 3 Thln. kohlens. Kali, 3 Thln. kohlens. Natron und 6 Thln. Schwefel nur so lange im bedeckten Tiegel mässig erhitzt, bis die Masse nach dem Aufschäumen zusammengesunken und eben in gleichmässigen Fluss gekommen ist. Das bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser sich ausscheidende Pulver ist von hellerer oder dunklerer Farbe, je nachdem bei der Darstellung die Hitze mehr oder weniger gemässigt worden war. Da dasselbe noch leichter als die krystallisirte Verbindung von Wasser angegriffen wird, so ist es durch möglichst beschleunigtes Auswaschen von der Schwefelalkalilauge zu befreien.

Die Analyse ergab Folgendes:

1. Aus 0,370 Grm. (bei 110° getrocknet) wurden 0,203 Grm. Chromoxyd und 0,189 Grm. schwefelsaures Natron erhalten.

2. 0,2755 Grm. gaben 0,153 Grm. Chromoxyd und 0,922 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet für $Na_2Cr_2S_4$:	Gefunden: 1.	2.
Na	16,50	16,54 %	—
Cr	37,58	37,65 „	37,95 %
S	45,92	—	45,79 „.
	100,00		

Auf Grund dieser Zahlen darf die *Identität* des Präparates mit der oben besprochenen krystallisirten Verbindung als erwiesen betrachtet werden. Beide verdienen daher mit gleichem Rechte als

Natrium-Sulfochromit

bezeichnet zu werden.

Ueber die Eigenschaften und das Verhalten dieser Verbindung sei dem, was schon im Vorstehenden darüber gesagt ist, noch kurz Folgendes hinzugefügt:



Die Krystallblättchen sind meist so dünn und zart, dass schon ein Hauch sie verweht. Sie geben zerrieben ein braunes Pulver. Ihr spec. Gew. ist (bei 15°) = 2,55. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur durchaus luftbeständig und behalten ihren lebhaften Glanz unverändert bei; auch erfahren sie beim Erhitzen unter Luftabschluss keine bemerkbare Veränderung. Bei Luftzutritt erhitzt, zersetzen sie sich unter lebhaftem Erglühen und unter Auftreten von schwefliger Säure; der Rückstand giebt bei der Behandlung mit Wasser unter Hinterlassung von Chromoxyd einen an schwefelsaurem Natron reichen Auszug.

Bei längerem Verweilen unter Wasser erfahren die Krystalle in Folge des Verlustes an Schwefelnatrium auch äusserlich eine wesentliche Veränderung: ihr Glanz wird matter, und sie werden undurchsichtig, so dass sie unter dem Mikroskop erst an einzelnen Stellen, schliesslich durch die ganze Masse schwarz erscheinen; ihre Krystallform erfährt dabei keine Veränderung.

Ueber ihr Verhalten gegen Salzsäure siehe weiter unten. Durch Salpetersäure, noch leichter durch Königswasser, werden sie beim Erwärmen unter Schwefelausscheidung zersetzt, dagegen von conc. Schwefelnatriumlauge sowie von Kali und Ammoniak nicht angegriffen.

Auch wenn sie im Wasserstoffstrome bis zur dunklen Rothgluth erhitzt werden, erfahren sie keine Veränderung.

Ueber ihr Verhalten gegen die Auflösungen schwerer Metalle wird weiter unten berichtet werden.

5. Verhalten des Natrium-Sulfochromits gegen Salzsäure und Bildung der entsprechenden Sulfosäure.

Wird Natrium-Sulfochromit bei gewöhnlicher Temperatur *unter völligem Luftabschluss* mit verdünnter Salzsäure (1:1) behandelt, so giebt es allmählich seinen ganzen Natriumgehalt an die Säure ab, *ohne dass Schwefelwasserstoff in beachtenswerther Menge entwickelt wird.* Diesem Verhalten giebt folgende Zersetzungsgleichung Ausdruck:

$$(1) \qquad Na_2(Cr_2S_4) + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2(Cr_2S_4);$$

die dabei entstehende Sulfosäure ist als

Hydrogen-Sulfochromit

zu bezeichnen.

Dieselbe bildet, wenn aus krystallisirtem Natrium-Sulfochromit dargestellt, wahre Pseudomorphosen nach diesem, die sich von demselben nur durch etwas schwächeren Glanz, sowie durch eine mehr in's Blaugraue getönte Farbe und ferner dadurch unterscheiden, dass sie für das Licht völlig undurchlässig sind, daher unter dem Mikroskop fast schwarz und undurchsichtig erscheinen; dagegen liefert das Natrium-Sulfochromit, als rothbraunes Pulver angewandt, die Sulfosäure in der Form eines dunkelchocoladenbraunen, stark abfärbenden Pulvers.

Besonders in diesem letzteren Zustande zeigt die Verbindung — wenn auch nicht in dem hohen Grade wie die unter 2 (s. oben S. 410) besprochene Verbindung — eine ziemlich grosse Neigung, sich bei Luftzutritt unter Aufnahme von Sauerstoff und unter gleichzeitiger Schwärzung zu zersetzen im Sinne der Zeichen:

(2) $$H_2(Cr_2S_4) + O = H_2O + Cr_2S_4.$$

Wird sie dagegen bei Luftabschluss (am Besten im Vacuum) getrocknet und dann im Strome von CO_2 mässig erhitzt, so erfährt sie unter Hinterlassung von Chromsulfid folgende Zersetzung:

(3) $$H_2(Cr_2S_4) = H_2S + Cr_2S_3.$$

Dies letztere Verhalten verdient deshalb besondere Beachtung, weil es ausweist, dass die Verbindung wirklich Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil enthält.

Da es indess nicht wohl möglich ist, bei der Darstellung während aller Manipulationen die Luft vollständig abzuhalten, so erfährt das Präparat stets eine partielle Oxydation nach Gleichung 2 und enthält daher nach dem Trocknen mehr oder weniger der Verbindung Cr_2S_4 beigemengt. So auch im folgenden Falle.

Eine ungewogene Menge Natrium-Sulfochromit (rothbraunes Pulver), bei möglichst abgehaltener Luft mit HCl behandelt, hinterliess nach dem Trocknen 0,536 Grm. Rückstand. Dieser entwickelte bei mässigem Erhitzen unter CO_2 0,043 Grm. H_2S (das gefällte CuS gab 0,296 Grm. $BaSO_4$) und bei stärkerem Erhitzen, wobei sich das Sulfuret Cr_2S_4 in S

und Cr_2S_3 zersetzt, einen Sublimat von 0,038 Grm. Schwefel, unter Hinterlassung eines Zersetzungsrestes (0,460 Grm.) von der Zusammensetzung des Chromsulfids.[1])

Den gefundenen 0,043 Grm. H_2S entsprechen 0,297 Grm. $H_2(Cr_2S_4)$.
Den gefundenen 0,038 Grm. S entsprechen 0,239 Grm Cr_2S_4.

Es waren also *nur 55,4 Proc. der Sulfosäure unzersetzt geblieben*, was die grosse Neigung derselben zur Oxydation genügend beweist.

Ist es somit auch nicht gelungen, die Verbindung im reinen Zustande zu erhalten, so lassen die beigebrachten Thatsachen doch erkennen, dass hier eine *wahre Sulfosäure* vorliegt, wie solche — soviel bekannt — *bei einem sechswerthigen Metall* bisher nicht beobachtet worden ist.

Wird die Behandlung des Natrium-Sulfochromits mit Salzsäure *bei Luftzutritt* vorgenommen, so verläuft die Reaction einfacher. Es vollzieht sich zunächst nach Gleichung 1 (s. oben) die Bildung der Sulfosäure $H_2(Cr_2S_4)$; wird diese abfiltrirt, so färbt sie sich in Berührung mit der Luft anfangs oberflächlich, allmählich durch die ganze Masse schwarz, indem sie Zersetzung nach Gleichung 2 erfährt. Diese Zersetzung, stetig fortschreitend, vollendet sich beim Trocknen der Substanz bei 120° unter freiem Luftzutritt. Der hinterbleibende Rest Cr_2S_4 giebt dann bei mässigem Erhitzen im Strome von CO_2, *ohne dass gleichzeitig Schwefelwasserstoff auftritt*, $^1/_4$ seines Schwefelgehaltes ab unter Hinterlassung von Chromsulfid.

1,01 Grm. Natrium-Sulfochromit hinterliessen bei dieser Behandlung 0,848 Grm. Cr_2S_4 (die Theorie verlangt 0,843 Grm.) und dies bei mässigem Erhitzen in CO_2 unter reichlicher Ausgabe von Schwefel 0,735 Grm. Chromsulfid[2]) (die Theorie erfordert 0,731 Grm.)

Das hier besprochene Verhalten bietet zugleich einen glatten und bequemen Weg, *reines Chromsulfid* in beliebiger

---

[1]) 0,292 Grm. dieser Substanz gaben bei der Analyse 0,224 Grm. Chromoxyd und 0,895 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet:	Gefunden:
Cr	52,19	52,56 %
S	47,81	46,82 ,, .

[2]) Bei der nahen Uebereinstimmung dieser Zahlen mit den theoretischen Voraussetzungen und da sich der Rückstand in jeder Hinsicht wie reines Chromsulfid verhielt, ist von einer besonderen Analyse desselben Abstand genommen.

Menge darzustellen. Man braucht nur das Natrium-Sulfochromit einige Zeit mit verdünnter Salzsäure zu behandeln und den Rückstand nach dem Auswaschen und Trocknen zur Entfernung des überschüssigen Schwefels im Kohlensäurestrome mässig zu erhitzen. — Die Methode dürfte sich um so mehr empfehlen, als sie vor allen übrigen den Vorzug grösserer Einfachheit und leichterer Ausführbarkeit voraushat.

6. Verhalten des Natrium-Sulfochromits gegen die Auflösungen schwerer Metalle.

Ebenso wie durch Wasserstoff kann das Natrium im Natrium-Sulfochromit durch äquivalente Mengen schwerer Metalle ersetzt werden. Damit bietet sich ein neuer und ein — im Vergleich mit dem von Gröger (a. a. O.) eingeschlagenen — gangbarerer Weg zur Darstellung zahlreicher Sulfochromite mit schwerer Metallbasis. Die folgenden Beispiele werden dies bestätigen.

a) *Silber-Sulfochromit*, Ag_2S, Cr_2S_3 oder $Ag_2(Cr_2S_4)$.

Fügt man zu 1 Thl. Natrium-Sulfochromit (rothbraunes Pulver), nachdem es in etwa 30 Thln. Wasser gleichmässig vertheilt ist, unter stetem Umrühren eine verdünnte, wässrige Lösung von 1,219 Thln. Silbernitrat, so färbt sich die Natriumverbindung sofort dunkler und verwandelt sich schnell in ein braunschwarzes Pulver, während das Silber entsprechend schnell aus der Lösung verschwindet. Diese enthält dann nur salpetersaures Natron, und sie ist, wie ihre Farblosigkeit ausweist, völlig frei von Chrom. Die Reaction vollzieht sich demnach glatt im Sinne der Zeichen:

$$Na_2(Cr_2S_4) + 2AgNO_3 = 2NaNO_3 + Ag_2(Cr_2S_4).$$

Wird das Natrium-Sulfochromit in Form ausgebildeter Krystalle angewandt, so verläuft die Umwandlung ebenso, nur etwas langsamer. Dabei behalten die Krystalle ihre Form unverändert bei, färben sich aber dunkelschwarzbraun und werden vollkommen undurchsichtig.

Die Analyse bestätigt die obige Formel.

Aus 0,297 Grm. (bei 110° — 120° getrocknet) wurden erhalten 0,188 Grm. Chlorsilber und 0,099 Grm. Chromoxyd.

	Berechnet für $Ag_2Cr_2S_4$:	Gefunden:
Ag	48,12	47,64 %
Cr	23,37	22,86 „
S	28,51 %	—
	100,00 %.	

Das Silber-Sulfochromit ist luftbeständig und erfährt durch Wasser keine Veränderung, wird von Salzsäure selbst beim Erhitzen nicht angegriffen, von starker Salpetersäure dagegen unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Durch starkes Zusammendrücken im Achatmörser lässt es sich in metallglänzenden Blättchen erhalten.

Im Wasserstoffstrome bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, verliert es die Hälfte seines Schwefelgehaltes, der hierbei als Schwefelwasserstoff entweicht.

0,335 Grm. verloren 0,048 Grm. = 14,3 % Schwefel, d. h. nahezu die Hälfte von dem 28,51 % betragenden Schwefelgehalte der Verbindung.

Die Reduktion vollzieht sich ohne Zweifel in folgender Weise:

$$Ag_2Cr_2S_4 + H_4 = 2H_2S + 2Ag + 2CrS.$$

Der dunkelaschgraue Rückstand ist also ein Gemenge von met. Silber und Chromsulfür.

b) *Cupri-Sulfochromit,* CuS, Cr_2S_3 oder $Cu(Cr_2S_4)$.

Man erhält diese Verbindung am sichersten, wenn man 1 Thl. Natrium-Sulfochromit mit einer durch die eben nöthige Menge Ammoniak klar gehaltenen, stark verdünnten (1:50) Lösung von 0,897 Thln. Kupfersulfat vermischt und die Einwirkung durch häufiges Umschütteln unterstützt. Mit Rücksicht darauf, dass das Cuprisulfochromit zur Aufnahme von atm. Sauerstoff ziemlich geneigt ist, empfiehlt es sich, die Behandlung unter Anwendung luftfreien Wassers in einer dicht verschliessbaren, ganz anzufüllenden Flasche vorzunehmen.[1])

[1]) Wendet man anstatt der mit Ammoniak versetzten eine Lösung von reinem Kupfersulfat an, so verläuft die Reaction zwar im Ganzen ebenso, doch erfährt dieselbe eine schwache Störung dadurch, dass eine kleine Menge Kupferoxyd auf einen entsprechend kleinen Bruchtheil des Chromsulfids zersetzend einwirkt. In Folge dessen zeigt die nach beendigter Reaction durch Decantiren geklärte Lösung eine lichtgrüne Farbe und lässt auf Zusatz von Ammoniak schmutzig graugrüne Flocken von (stets etwas kupferhaltigem) Chromoxyd fallen. — Sind es auch immer

Die Reaction, die nach der Gleichung

$$Na_2(Cr_2S_4) + CuSO_4 = Na_2SO_4 + Cu(Cr_2S_4)$$

erfolgt, nimmt einen ziemlich schnellen Verlauf, wie an der sofort nach dem Zusatz der Kupferlösung eintretenden Braunfärbung des Natrium-Sulfochromits und an der schnell verblassenden Färbung der Kupferlösung erkannt wird. Die völlige Entfärbung der letzteren ist das Zeichen für die Beendigung der Reaction.

Das hinterbleibende dunkelschwarzbraune Pulver ist, da es die Poren des Filtrums in unbequemer Weise verstopft, in der verschliessbaren Flasche mit luftfreiem Wasser durch Decantiren auszuwaschen und erst dann auf das Filtrum zu übertragen. Auch das Trocknen des Pulvers hat bei Luftabschluss stattzufinden.

Lässt man die Kupferlösung auf gut ausgebildete Krystalle von Natrium-Sulfochromit einwirken, so verläuft die Reaction zwar ebenso wie oben angegeben, doch erheblich träger. Dabei werden die Krystalle schnell undurchsichtig und zeigen dann bei auffallendem Licht hellstahlgraue Farbe bei mattem Glanz. Ihre Form aber behalten sie unverändert bei und sie können daher mit Recht als Pseudomorphosen nach Natrium-Sulfochromit betrachtet werden.

Die Analyse des bei etwa 120° getrockneten Präparates ergab:

1. 0,213 Grm. (durch Königswasser zersetzt) gaben 0,057 Grm. Kupferoxyd und 0,109 Grm. Chromoxyd;

2. 0,307 Grm. einer anderen Darstellung (durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt) gaben 0,083 Grm. Kupferoxyd und 0,157 Grm. Chromoxyd.

	Berechnet für $Cu(Cr_2S_4)$:	Gefunden: 1.	2.
Cu	21,43	21,36	21,62 %
Cr	35,36	35,12	35,08 „
S	43,21 %	—	—
	100,00 %.		

Das Cupri-Sulfochromit wird weder von Wasser, noch von Salzsäure angegriffen, durch starke Salpetersäure aber und durch Königswasser beim Erwärmen leicht zersetzt.

---

nur geringe Substanzmengen, die dieser Nebenreaction erliegen, so sind dieselben doch genügend, um einen störenden Einfluss auf die Zusammensetzung des darzustellenden Präparates auszuüben.

Durch starkes Zusammenpressen lässt es sich — jedoch nicht so leicht wie die unter a und c beschriebenen Verbindungen — zu metallglänzenden Blättchen vereinigen.

c) *Blei-Sulfochromit*, PbS, Cr_2S_3 oder $Pb(Cr_2S_4)$.

Diese Verbindung wird leicht und sicher erhalten, wenn man 1 Thl. Natrium-Sulfochromit mit einer verdünnten Lösung von 1,186 Thln. Bleinitrat (in 50 Thln. Wasser) anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später bei schwacher Digestionswärme behandelt, bis die durch Decantiren geklärte Flüssigkeit sich bleifrei zeigt. Das Natrium-Sulfochromit färbt sich auf Zusatz der Bleilösung schnell dunkler und ist nach etwa 24 Stunden in ein rein schwarzes Pulver verwandelt.

Die Reaction verläuft mit voller Glätte nach der Gleichung:

$$Na_2(Cr_2S_4) + PbN_2O_6 = 2 NaNO_3 + Pb(Cr_2S_4).$$

0,301 Grm. der bei 120° getrockneten Verbindung, durch Königswasser zersetzt, gaben 0,162 Grm. Schwefelblei (bei 110° getrocknet) und 0,105 Grm. Chromoxyd.

	Berechnet für $PbCr_2S_4$:	Gefunden:
Pb	47,06	46,61 %
Cr	23,83	23,92 „
S	29,11 %	—
	100,00 %.	

Schwarzes, undeutlich krystallinisches, stark abfärbendes Pulver, welches von Wasser gar nicht, von Salzsäure kaum angegriffen wird. Durch Salpetersäure, leichter noch durch Königswasser, wird es unter Schwefelausscheidung zersetzt. Es lässt sich mit Leichtigkeit zu weichen, metallglänzenden Blättchen zusammendrücken.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass auf ganz ähnliche Weise wie in den hier besprochenen Fällen eine grössere Zahl anderer Sulfochromite schwerer Metalle erhalten werden kann. Der Verf. beschränkt sich indess darauf, die Brauchbarkeit des Verfahrens an einigen Beispielen nachgewiesen zu haben und wird die weitere Verfolgung des Gegenstandes gern jüngeren Händen überlassen.

Berlin, im October 1897.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Alex. Naumann zu Giessen.

Zur Kenntniss der eisensauren Salze;

von

L. Moeser.

Einleitung.

Die Thatsache, dass die durch Verpuffen von Eisenfeile mit Salpeter erhaltene Schmelze beim Behandeln mit Wasser eine dunkelrothe unbeständige Lösung gibt, war schon im Jahre 1702 dem Chemiker Stahl[1]) bekannt. Aehnliche Lösungen erhielten Eckeberg[2]) und Becquerel[3]) beim Glühen von Gadolinit, bezw. Eisenoxyd mit Aetzkali. Als färbenden Bestandtheil nahm man irrthümlicherweise eine Verbindung von Eisenoxyd mit Kali an, welche mit rother Farbe in Wasser löslich, durch den Einfluss des Wassers rasch in gelöst bleibendes Kalihydrat und niederfallendes Eisenhydroxyd zerlegt werde. Becquerel beobachtete auch, dass die Lösung bei ihrer Zersetzung Sauerstoff entwickelt, was er jedoch der Zersetzung des beim Glühen von Kali an der Luft gebildeten Kaliumsuperoxyds zuschrieb.

Der Erste, welcher erkannte, dass die rothe Farbe der Lösung von einem höheren Oxyde des Eisens, der Eisensäure herrührt, war Fremy[4]). Derselbe beschäftigte sich näher mit der Untersuchung der eisensauren Salze und bestimmte darin das Verhältniss von Eisen und Sauerstoff als der Formel FeO_3 entsprechend. Diese Formel wurde nach verschiedenen Methoden von Rose[5]), Smith[6]) und Mollins[7]) für Kalium- und Baryumferrat bestätigt.

---

[1]) Kopp's Gesch. d. Chem. 1, 192.
[2]) Scherer's J. 9, 607.
[3]) Ann. Chim. Phys. 51, 105. 1834.
[4]) Compt. rend. 12, 23; 14, 442; 15, 1106; 16, 187, 1840—1844.
[5]) Pogg. Ann. 59, 321, 1843.
[6]) Phil. Mag. 23, 217, 1843.
[7]) Ber. 4, 626, 1871.

Die freie Eisensäure und ihr Anhydrid sind nicht bekannt, von den Salzen derselben sind bisher nur das Kalium-, Natrium- und Baryumsalz dargestellt worden. Dieselben sind nur in trocknem Zustande beständig, bei Gegenwart von Wasser zerfallen erstere rascher, letzteres langsamer unter Bildung von Metallhydroxyd, Ferrihydroxyd und Sauerstoff. Infolge ihrer grossen Zersetzlichkeit bei Gegenwart von Wasser gelingt es nicht, sie ganz rein darzustellen, um so weniger, da ihre Tendenz zu zerfallen mit der Concentration und Reinheit der Lösungen wächst.

Es sind eine ganze Reihe von Bildungsweisen eisensaurer Salze bekannt, von denen aber nur wenige zur praktischen Darstellung sich eignen. Die seither bekannten Bildungs- und Darstellungsweisen seien zunächst kurz besprochen.

Kaliumferrat.

1. Die bekannteste und einfachste Methode zur Darstellung von Kaliumferrat ist diejenige durch Verpuffen einer Mischung von Eisenfeile mit dem doppelten Gewicht Salpeter.

Nach Fremy bringt man am besten in einen rothglühenden hessischen Tiegel 5 Grm. Eisenfeile und, nachdem dieselbe glühend geworden, 10 Grm. vorher geschmolzenen und gepulverten Salpeter. Die Reaction ist sehr heftig und verläuft fast momentan; das Produkt enthält beträchtliche Mengen von Kaliumferrat.

Um die Bildung von Kaliumferrat in der Vorlesung zu zeigen, empfiehlt A. W. Hofmann[1]) folgendes Verfahren: Ein Gemenge von 1 Gewichtsth. Eisenfeile mit 2 Gewichtsth. Salpeter erhitzt man in einem kleinen Glaskölbchen mittels eines kräftigen Brenners. Sobald die Entzündung an einem Punkt beginnt, nimmt man die Flamme weg. Das Erglühen setzt sich rasch durch die ganze Masse hindurch fort und „es sprüht alsbald eine glänzende Feuergarbe aus der Mündung des Kölbchens hervor.“

Ausser den genannten Verfahren sind noch andere zur zweckmässigen Darstellung von eisensaurem Kalium durch die

[1]) Ber. 2, 239, 1869.

Verpuffungsmethode von Trommsdorff[1]) und von Wackenroder[2]) angegeben worden.

Zur Darstellung grösserer Mengen der Kaliumferratschmelze sind alle diese Vorschriften wenig geeignet, denn beim Verpuffen grösserer Mengen der Mischung wird das gebildete Ferrat durch die allzu heftige und andauernde Gluth wieder grösstentheils zerstört. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes kann ich folgendes Verfahren empfehlen, wonach ich beliebig grosse Mengen der Ferratschmelze von gleich bleibender ergiebigster Qualität in kürzester Zeit erhielt.

Man bringt die vorher getrocknete innige Mischung von 1 Gewichtsth. feiner Eisenfeile mit 1,8 bis 2 Gewichtsth. Salpeter auf eine Eisenplatte in 1 bis 2 Cm. hoher Schicht und bewirkt die Entzündung mit Hülfe einer Mischung von ungefähr gleichen Gewichtsth. Eisenfeile und Salpeter, von welcher man eine kleine Menge an das Ende der Schicht anfügt und anzündet. Die Glüherscheinung setzt sich unter Bildung dicker, weisser Nebel von verflüchtigtem Kali von einem Ende zum anderen fort und es hinterbleibt eine schwarze, geschmolzene, hygroskopische Masse, welche reichlich eisensaures Kalium enthält.

Infolge ihres Gehaltes an Kaliumnitrit, das hierbei stets neben Kaliumferrat gebildet wird, zersetzt sich die concentrirte wässrige Lösung der Schmelze schon in wenigen Minuten und ist zur Herstellung einer etwas haltbareren Lösung eiskaltes Wasser erforderlich. Die Lösung hält sich um so länger, je tiefer die Temperatur und je stärker die Verdünnung ist.

2. Kaliumferrat bildet sich ferner beim starken, anhaltenden Glühen von Eisenoxyd mit Aetzkali unter Luftzutritt oder im Sauerstoffstrom. Das Eisenoxyd löst sich zunächst in dem geschmolzenen Kaliumhydroxyd auf unter Bildung von Kaliumferrit; die rothe Farbe des Eisenoxyds verschwindet und geht in die blassgrüne des Kaliumferrits über. Die Oxydation des letzteren zu Kaliumferrat geschieht durch das beim stärkeren Glühen des Aetzkalis unter Luftzutritt sich bildende Kaliumsuperoxyd. Diese Darstellungsweise ist nicht zu empfehlen, da man kaum Gefässe hat, welche bei dieser hohen Temperatur

---

[1]) Arch. Pharm. 29, 103, 1842. [2]) Das. 33, 41, 1843.

durch das Kaliumsuperoxyd nicht angegriffen werden. Platin ist wohl, trotzdem es stark angeätzt wird, das einzig brauchbare Material.

3. Durch Erhitzen von Eisenoxyd oder andern Eisenverbindungen mit Kaliumsuperoxyd wird leicht eisensaures Kalium erhalten. Beim Auflösen der Schmelze in Wasser wirkt das nicht zu vermeidende überschüssige Kaliumsuperoxyd zersetzend auf das Kaliumferrat ein und man erhält nur geringe Mengen oder gar kein Kaliumferrat unzersetzt in Lösung. Daher ist auch diese Darstellungsweise nicht zu empfehlen. Auch beim Verbrennen von metallischem Kalium oder Natrium in eisernen Gefässen wird durch Einwirkung des bei der Verbrennung entstandenen Superoxyds auf das Eisen häufig Ferrat gebildet.

4. Auf nassem Weg erhält man Kaliumferrat, wenn man Chlor in concentrirte Kalilauge leitet, in welcher Eisenhydroxyd suspendirt ist, oder, wenn man sehr concentrirte, Eisenhydroxyd enthaltende Kalilauge mit concentrirter Kaliumhypochloritlösung erwärmt.

Nach Merz[1]) bringt man zu 16 Theilen concentrirter Kalilauge (5:8) 5 Theile zwischen Fliesspapier abgepresstes Eisenhydroxyd, oder man vermischt Kalilauge (5:8) mit $^1/_5$ ihres Volumens Eisenchloridlösung von 1,13 spez. Gew. und leitet in die Flüssigkeit einen mässig starken Chlorstrom. Die Bildung von Ferrat erfolgt am besten bei 30°—50°; überschüssiges Chlor ist, da es zersetzend auf das Ferrat wirkt, zu vermeiden. Mit verdünnter Kalilauge geht die Umsetzung nicht vor sich, weil das Kaliumferrat nur bei Gegenwart von concentrirter Kalilauge sich längere Zeit unzersetzt hält.

Eine nach dieser Methode dargestellte Ferratlösung ist in Folge ihres Gehaltes an Kaliumhydroxyd und Kaliumhypochlorit viel beständiger als die nach andern Verfahren erhaltenen Lösungen und um so beständiger, je concentrirter sie ist.

Fremy fand, dass Kaliumferrat in gesättigter Kalilauge unlöslich ist und dass es daher aus seiner wässrigen Lösung durch Auflösen von festem Aetzkali bis zur Sättigung gefällt wird. So erhielt er aus der durch Chloreinleiten gebildeten

---

[1]) Dies. Journ. 101, 268, 1866.

Lösung das feste Kaliumferrat als ein schwarzrothes, mit Chlorkalium und andern Salzen verunreinigtes Krystallpulver. Durch Wiederauflösen und Fällen gelang es ihm jedoch nicht, die beigemengten Salze zu entfernen.

5. Auch auf elektrolytischem Wege lässt sich eisensaures Kalium darstellen. Nach Poggendorff[1]) elektrolysirt man eiskalte concentrirte Kalilauge unter Anwendung einer Eisenplatte als Anode. Bei Anwendung von gesättigter Kalilauge erhält man bei dieser, wie bei der vorigen Methode Kaliumferrat in Form eines schwarzrothen Krystallpulvers ausgeschieden.

6. In neuerer Zeit beobachteten W. Foster[2]) und C. L. Bloxam[3]) die Bildung von eisensaurem Salz bei Einwirkung von Natriumhypobromit, bezw. Brom und Aetzkali auf Eisenverbindungen. Letzterer empfiehlt als Vorlesungsversuch folgende Vorschrift:

In eine Eisenlösung bringt man ein Stückchen Kaliumhydroxyd, fügt einige Tropfen Brom hinzu und erwärmt, wenn nöthig, gelinde; die erhaltene dunkle Masse, welche sich mehrere Stunden unzersetzt hält, giebt beim Verdünnen mit Wasser eine dunkelrothe Lösung von eisensaurem Kali.

Natriumferrat.

Dasselbe ist dem Kaliumsalz sehr ähnlich. Wie dieses ist es eine schwarzrothe Masse, in Wasser sehr leicht mit tiefrother Farbe löslich und in Lösung ebenso zersetzlich. Von der Kaliumverbindung unterscheidet es sich wesentlich dadurch, dass es nicht aus seiner wässrigen Lösung durch Sättigen mit Aetznatron in fester Form ausgeschieden werden kann.

Auf trocknem Weg erhält man es durch vorsichtiges Erhitzen von 1 Gewichtsth. Eisenoxyd mit 2 Gewichtsth. Natriumsuperoxyd. Die erhaltene schwärzliche Masse zersetzt sich sehr leicht wieder bei stärkerem Erhitzen. Beim Auflösen in Wasser erhält man nur wenig unzersetztes Ferrat in Lösung, weil das überschüssige Natriumsuperoxyd mit demselben reagirt unter gegenseitiger Reduction und Sauerstoffentwicklung.

---

[1]) Pogg. Ann. 54, 373, 1841; 59, 315, 1843.
[2]) Ber. 12, 846, 1879. [3]) Das. 19, 742, 1886.

Durch Verpuffen von Eisenfeile mit Natriumnitrat oder durch Glühen von Eisenoxyd mit Aetznatron unter Luftzutritt lässt sich kein Natriumferrat erhalten und zwar scheint die weniger grosse Glühbeständigkeit des Natriumsalzes die Ursache hiervon zu sein. Die übrigen Bildungsweisen des Kaliumferrats gelten auch für das Natriumferrat.

Baryumferrat.

Dasselbe erhält man als dunkelrothen amorphen Niederschlag beim Fällen einer Ferratlösung mit Chlorbaryum. Es ist in Wasser völlig unlöslich und in Folge dessen viel beständiger als andere eisensaure Salze. Durch Säuren wird es sofort unter Bildung von Ferrisalz und Baryumsalz unter Sauerstoffentwicklung zerstört. Die übrigen Angaben über das Verhalten des eisensauren Baryts sind meist unrichtig und einem bedeutenden Gehalt desselben an Baryummanganat zuzuschreiben, wie ich durch Versuche festgestellt habe.

Reinigung von Kaliumferrat.

Das nach irgend einem der seither bekannten Verfahren dargestellte feste Kaliumferrat hat die unangenehme Eigenschaft, in Folge seines Aetzkaligehaltes rasch Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen und sich dabei vollständig zu zersetzen. Ferner ist zu erwarten, dass die Gegenwart von KOH viele Ferratreactionen beeinträchtigt und zum Theil ganz verhindert, dass also das von KOH befreite, reine Kaliumferrat möglicherweise noch Reactionen geben wird, die bei dem unreinen Präparat durch die gleichzeitige Einwirkung des Kaliumhydroxyds verhindert werden.

Von diesem Gedanken ausgehend, versuchte ich das Kaliumferrat von seinem unvermeidlichen Gehalt an Aetzkali zu befreien und studirte sein Verhalten gegen Salzlösungen sowie gegen Alkohol. Erstere liessen sich nicht zur Entfernung von KOH verwenden, da sich das Ferrat zugleich mit demselben auflöste; wohl aber hat der Alkohol die Eigenschaft, das feste Kaliumferrat weder zu lösen noch zu zersetzen, wodurch eine Trennung von Kaliumhydroxyd ermöglicht ist.

Zur Darstellung von möglichst reinem, manganfreiem eisensaurem Kalium habe ich folgende auf Bildungsweise 6 beruhende Vorschrift ausgearbeitet:

80—90 Grm. frisch dargestelltes, zwischen Fliesspapier abgetrocknetes, manganfreies Eisenhydroxyd werden in einer Porzellanschale mit 100 Grm. Wasser und 50 Grm. mit Alkohol gereinigtem Kaliumhydroxyd angerührt; in die kalte Mischung trägt man allmählich 50 Grm. Brom ein und fügt nach und nach festes Aetzkali bis zur Sättigung hinzu, wobei man immer dafür Sorge trägt, dass die Flüssigkeit sich nicht stark erwärmt. Schliesslich giebt man noch einen Ueberschuss von 20 Grm. Kaliumhydroxyd hinzu, erwärmt dann vorsichtig unter Umrühren auf 60° eine halbe Stunde lang und lässt erkalten. Erwärmen auf 50° ist zu der Umsetzung erforderlich, Erwärmen über 60° ist dagegen zu vermeiden, da sonst wieder Zersetzung des entstandenen Ferrats eintritt. Das Eisenhydroxyd geht bei Gegenwart von überschüssigem Aetzkali durch den Sauerstoff des gebildeten Kaliumhypobromits in Kaliumferrat über, welches, in gesättigter Kalilauge unlöslich, sich als schwarzrothes Pulver, mit Kaliumbromid und -bromat verunreinigt, ausscheidet. Die Umsetzung des Eisenhydroxyds in Kaliumferrat geht hierbei fast quantitativ vor sich, was man daran erkennt, dass eine Probe der schwarzen Masse in Wasser sich völlig klar löst und innerhalb 5 Minuten keine Eisenhydroxydabscheidung erkennen lässt.

Nach dem Erkalten schöpft man das in Folge anhängender Sauerstoffbläschen hauptsächlich an der Oberfläche ausgeschiedene Kaliumferrat auf poröse Porzellanplatten und lässt trocknen. Das übrige suspendirte oder auf dem Boden sitzende eisensaure Kalium ist mit grösseren Mengen von oben genannten Salzen verunreinigt, daher zur Verarbeitung weniger geeignet. Das getrocknete Präparat lässt sich vom beigemengten Kaliumhydroxyd durch Decantiren mit 96procent. Alkohol leicht befreien und ist dann nicht mehr zerfliesslich. Es kann in diesem Zustande für die meisten Zwecke, so auch zur Darstellung des eisensauren Baryums dienen und ist als Präparat zur Demonstration der Eisensäure sehr geeignet, da es in gut schliessenden Gefässen unbegrenzt haltbar ist. In Folge seines Gehaltes an Bromkalium zersetzt es sich beim Auflösen

nur langsam, während sich das später beschriebene möglichst reine Kaliumferrat besonders in concentrirter Lösung rasch zersetzt.

Durch weiteres Auswaschen mit Alkohol lässt sich das Präparat von Bromkalium nicht befreien. Die Trennung von Bromkalium gelingt, wenn man das mittelst Aether ausgewaschene und getrocknete eisensaure Kalium wieder in Wasser löst und es aus der Lösung (50 Grm. in 100 bis 200 Grm. Wasser) durch Eingiessen derselben in überschüssigen 85procent. Alkohol (etwa 3 Lit.) ausfällt, wobei das Bromkalium in dem verdünnten Alkohol vollständig gelöst bleibt. Zur Erklärung muss ich hier bemerken, dass das ätzkalifreie Kaliumferrat auch noch in 85—80procent. Alkohol unlöslich ist und davon bei kurzer Einwirkung nicht wesentlich zersetzt wird, während das KOH-haltige in demselben rasch unter vollständiger Zersetzung zerfliesst. Das so gereinigte eisensaure Kalium ist ein fast schwarzes, nicht krystallinisches Pulver und enthält noch etwas Kaliumbromat. Durch nochmaliges Lösen und Wiederausfällen mit Alkohol erzielt man keine weitere Reinigung, weil das von Bromkalium befreite Ferrat beim Auflösen in wenig Wasser auch bei Eiskühlung sich äusserst rasch zersetzt und wohl 50% desselben verloren gehen, während das Kaliumbromat zum grössten Theil wieder ausfällt und daher ein an letzterem angereichertes Produkt erhalten wird.

Eigenschaften des Kaliumferrats.

Das so dargestellte, möglichst reine eisensaure Kalium ist ein röthlich schwarzes, nur wenig hygroskopisches Pulver, welches sich einige Zeit an der Luft unzersetzt hält und in gut schliessenden Gefässen Jahre lang unverändert bleibt. In Wasser ist es sehr leicht löslich, die (ätzkalifreie) Lösung reagirt alkalisch und ist in concentrirtem Zustande röthlich schwarz und undurchsichtig, in verdünntem tief dunkelroth und durchsichtig und zum Unterschied von Kaliumpermanganat ohne violetten Schein. Die Lösung besitzt denselben Geschmack und Ozongeruch wie Kaliumpermanganatlösung, nur verhältnissmässig schwächer. Merkwürdigerweise wirkt die verdünnte Lösung auf reines Papier, Holz und ähnliche organische Sub-

stanzen langsamer oxydirend und verliert die Farbe viel langsamer als eine entsprechend gewählte Kaliumpermanganatlösung von gleichem Gehalt an aktivem Sauerstoff. Auf der Haut erzeugt die Ferratlösung schwache, gelbbraune Flecke von Ferrihydroxyd. Die concentrirte, wässrige Kaliumferratlösung zersetzt sich äusserst rasch unter lebhafter Sauerstoffentwicklung, während die stark verdünnte sich stundenlang unzersetzt hält. In Aether, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln ist das Kaliumferrat unlöslich und wird bei Abwesenheit von Wasser davon nicht zersetzt; Alkohol kann bis zu 20% Wasser enthalten, ohne wesentlich zersetzend oder lösend einzuwirken. Bei stärkerer Verdünnung wird der Alkohol sehr bald unter Bildung von Aldehyd oxydirt.

Beim Erhitzen auf etwa 250° zersetzt sich das nach obiger Vorschrift bereitete Kaliumferrat unter Entwicklung von Sauerstoff und Hinterlassung eines grünlichen Rückstands von Kaliumferrit, welcher beim Befeuchten mit Wasser braun wird, indem er durch den Einfluss desselben in Kalihydrat und Eisenhydroxyd zerlegt wird. Diese Zersetzung wird wahrscheinlich durch das gleichzeitig vorhandene Kaliumbromat bewirkt.

Die freiwillige Zersetzung der Kaliumferratlösung wird ausser durch Kalium- und Natriumhydroxyd auch durch die Gegenwart anderer Kalium- und Natriumverbindungen, wie Kaliumchlorid, -bromid, -nitrat, -carbonat, Natriumcarbonat, Kalium- und Natriumhypochlorit verzögert. Dagegen beschleunigen Calcium-, Strontium- und Magnesiumsalze die Zersetzung, ebenso Metalle, Metalloxyde, Superoxyde und organische Stoffe. Eine sofortige Zersetzung des Ferrats wird bewirkt bei Zusatz von Säuren, auch Kohlensäure und sauer reagirenden Salzen, ferner durch Ammoniak, Ammoniumsalze und Wasserstoffsuperoxyd. Bei der Zersetzung mit starken Säuren entsteht Kalium- und Eisenoxydsalz in Lösung unter gleichzeitiger Entwicklung von Sauerstoff. Bei schwachen Säuren und sauer reagirenden Salzen entsteht neben Sauerstoff meist Ferrihydroxyd und bei Schwermetallsalzen ausserdem das Hydroxyd des betreffenden Metalls. Ammoniak wird von Kaliumferratlösung schon in der Kälte oxydirt unter Bildung von Stickstoff und Wasser. Diese Reaction kann zur Unterscheidung von Ferrat und Permanganat dienen, da letzteres erst in der Hitze auf Ammoniak einwirkt.

Schwefelwasserstoff wird von der Lösung des eisensauren Kalis sofort oxydirt; wird derselbe im Ueberschuss zugesetzt, so entsteht ein Niederschlag von Schwefeleisen, gemengt mit Schwefel; bei Ferratüberschuss dagegen bildet sich Eisenhydroxyd als Niederschlag und Kaliumsulfat in Lösung. Bei Gegenwart von Aetzalkalien findet keine Abscheidung statt, sondern man erhält eine schwarzgrüne, unzersetzt filtrirbare Flüssigkeit, die sich nicht beim Kochen, wohl aber beim Eindampfen unter Abscheidung von Schwefeleisen zersetzt.

Neutrales Silbernitrat bewirkt in reiner Kaliumferratlösung unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung einen tiefschwarzen Niederschlag von wahrscheinlich Silberferrit, welches schon beim Auswaschen mit Wasser grau wird und in seine Bestandtheile, Silberoxyd und Eisenoxyd, bezw. Eisenhydroxyd zerlegt wird. Aehnliche Niederschläge, nur noch viel unbeständiger, geben auch Quecksilberchlorid und Kupfersulfat.

Baryumferrat.

1. Die nach den alten Verfahren dargestellten Kalium- oder Natriumferratlösungen geben, da sie fremde durch Chlorbaryum fällbare Salze enthalten, einen mehr oder weniger verunreinigten Baryumferratniederschlag von ziegelrother bis dunkelcarmoisinrother Farbe. Um reinen, eisensauren Baryt herzustellen, ist die Anwendung einer von solchen Salzen freien Ferratlösung erforderlich, namentlich darf die Lösung kein Alkalicarbonat, -sulfat, und -hydroxyd enthalten. Am besten eignet sich hierzu das nach oben beschriebener Methode mit Alkohol von Kaliumhydroxyd befreite Kaliumferrat.[1]) Ist das Ferrat im Wasser vollkommen klar löslich ohne Ferrihydroxydabscheidung, so verreibt man dasselbe direct mit überschüssiger Chlorbaryumlösung bis zur gleichmässigen, feinen Vertheilung. Im andern Fall löst man das Ferrat in der ungefähr zehnfachen Menge Wasser, filtrirt durch eine geeignete Asbestschicht oder noch besser durch reines, vorher mit Ferratlösung behandeltes Filtrirpapier in die überschüssige Chlorbaryum-

---

[1]) Es ist besonders darauf zu achten, dass das zur Herstellung von Kaliumferrat verwendete Kaliumhydroxyd möglichst frei von Schwefelsäure und Kohlensäure ist, da sonst letztere in das Baryumsalz übergehen.

lösung unter Umrühren derselben hinein und wäscht den entstandenen Niederschlag von Baryumferrat durch Decantiren so lange aus, bis eine in Salpetersäure gelöste Probe keine Bromreaction mehr giebt. Hierauf trocknet man das Präparat erst auf porösem Porzellan, dann im Luftbad bei etwa 50°. Um die langsame Zersetzung des Baryumferrats bei Gegenwart von Wasser möglichst zu vermeiden, muss man die ganze Operation ohne Unterbrechung vornehmen, was in zwei bis drei Stunden wohl möglich ist.

2. Das eisensaure Baryum lässt sich auch ohne Zuhülfenahme des Kaliumsalzes darstellen, nämlich durch Behandeln eines Gemenges von Ferrihydroxyd und Baryumhydroxyd mit unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Salzen.

Erwärmt man frisch dargestelltes Eisenhydroxyd mit Baryumhypochloritlösung und überschüssigem Barytwasser bis nahe zum Sieden, so geht die anfangs gelbbraune Farbe des Eisenhydroxyds durch Grau und Schwarz in Dunkelroth über, indem sich Baryumferrat bildet. Es gelingt jedoch nicht, alles Eisenhydroxyd in eisensauren Baryt überzuführen, weil der letztere von Wasser, besonders in der Hitze, wieder zerlegt wird unter Bildung von Baryum- und Ferrihydroxyd und Sauerstoff.

Das Baryumhypochlorit lässt sich mit Vortheil durch Natrium- oder Kaliumhypochlorit, ferner weniger gut durch Chlorkalk und die entsprechenden Hypobromite ersetzen. Bei Anwendung von concentrirter Kalium- oder Natriumhypochloritlösung erfolgt die Bildung von Baryumferrat schon in der Kälte, wenn auch langsam und weniger vollständig.

Zur Darstellung eines verhältnissmässig guten Präparats kann ich folgende Vorschrift empfehlen:

Eine stark verdünnte, manganfreie Ferrisalzlösung, welche etwa 5 Grm. Eisen gelöst enthält, wird mit überschüssiger Natronlauge gefällt und das gebildete Hydroxyd durch Decantiren ausgewaschen. Ferner werden 750 Grm. 10procent. Natronlauge in der Kälte mit Chlor gesättigt, das freie Chlor durch Zusatz von etwas überschüssiger Natronlauge weggenommen, hierauf die Flüssigkeit mit einer zur Entfernung von Carbonat und Sulfat hinreichenden Menge Baryumhydroxydlösung versetzt und durch ein gehärtetes Filter filtrirt.

Man bringt nun den auf dem Filter abgetropften Eisenhydroxydniederschlag in ein grösseres Becherglas, trägt 200 Grm. möglichst kohlensäurefreies krystallisirtes Baryumhydroxyd ein und setzt die Natriumhypochloritlösung hinzu. Hierauf erwärmt man bei möglichst abgehaltener Luft unter öfterem Umrühren auf 50°—60°. Hat die Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe angenommen, so ist die Reaction nahezu beendigt und man lässt erkalten. Meistens genügt eine Erwärmung von 10—20 Min. auf obige Temperatur.

Das gebildete Baryumferrat wird nun durch Decantiren mit lauwarmem, reinem Wasser ausgewaschen, bis eine in Salpetersäure gelöste Probe keine Chlorreaction mehr giebt, hierauf auf's Filter gebracht und nach dem Abtropfen erst auf porösem Porzellan und dann im Luftbad bei 50° getrocknet.

Eigenschaften des Baryumferrats.

Das reine eisensaure Baryum ist ein dunkelcarmoisinrothes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver. In trocknem Zustande ist es beständig, bei Gegenwart von Wasser zersetzt es sich langsam unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Baryum- und Ferrihydroxyd. Beim Reiben auf der angefeuchteten Hand entwickelt es deutlich Ozongeruch, wenn es nicht mit Hydroxyd oder Carbonat verunreinigt ist. Lässt man das durch Fällung erhaltene Baryumferrat einen Tag unter destillirtem Wasser stehn und schüttelt es dann auf, so entweichen namhafte Mengen von Sauerstoffgas. In genügend feiner Vertheilung, wie es nach der letztbeschriebenen Methode erhalten wird, zersetzt sich das Baryumferrat schon nach kurzem Kochen mit Wasser vollständig in der oben erwähnten Weise.

Wird trocknes Baryumferrat auf 200°—300° erhitzt, so zersetzt es sich grösstentheils, bei stärkerem Erhitzen vollständig unter Abgabe von Sauerstoff und Wasser und Hinterlassung eines grünlichen Rückstandes von Baryumferrit.

Von Säuren und stark sauer reagirenden Salzen wird der eisensaure Baryt sofort unter stürmischer Sauerstoffentwicklung zerstört, indem Baryum- und Ferrisalz in Lösung gehen. Der entweichende Sauerstoff ist bei Anwendung von Salpetersäure oder Schwefelsäure ozonhaltig. Letztere wirkt nur wenig auf

den eisensauren Baryt ein, da das oberflächlich gebildete Baryumsulfat durch seine Unlöslichkeit die fernere Einwirkung der Schwefelsäure verhindert. Durch verdünnte Essigsäure wird der eisensaure Baryt in ganz analoger Weise vollständig zerstört, nur geht die Zersetzung weniger lebhaft vor sich. Die Angabe von Fremy, dass das Baryumferrat in verdünnter Essigsäure ohne Zersetzung mit dunkelrother Farbe löslich sei, ist unrichtig und dürfte wohl auf die Anwesenheit von Mangan zurückzuführen sein.

Erwärmt man Baryumferrat mit überschüssiger, sehr concentrirter Alkalicarbonat- oder Alkalihydroxydlösung, so findet eine Umsetzung statt, indem eisensaures Alkali in Lösung geht und Baryumcarbonat oder -hydroxyd sich ausscheidet. Am sichersten gelingt die Umsetzung bei Anwendung einer Mischung von concentrirter Aetzlauge mit einer dem Baryum entsprechenden Menge von concentrirter Carbonatlösung. Auf diese Weise können ausser Kalium- und Natriumferrat auch Rubidium- und Cäsiumferrat in Lösung erhalten werden. Dieselben werden mit Ausnahme von Natriumferrat aus ihrer Lösung durch Zusatz von überschüssigem absolutem Alkohol als dunkelrothe, mit Carbonat verunreinigte Pulver ausgefällt.

Meine zahlreichen Versuche zur Darstellung anderer Ferrate, insbesondere Calcium- und Strontiumferrat, waren ohne Erfolg. C. L. Bloxam[1]) glaubte durch Kochen von Chlorkalk mit Wasser und Eisenlösung eine rothe Lösung von Calciumferrat erhalten zu haben. Diese Rothfärbung tritt nach meinen Versuchen mit manganfreien Materialien niemals auf und ist auch durch die spektroskopische Prüfung leicht als von Permanganat herrührend nachzuweisen.

---

[1]) Ber. 19, 742, 1886. Vergl. auch Chemiker-Zeitung 1898, Repert. 117, die Rosafärbung von Calciumchloratflüssigkeit.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXXIV. Zur Kenntniss der p-Alkoxychinolin-Alkylate;

von

Ad. Claus und H. Howitz.[1]

p-Methoxychinolin-Jodmethylat:

```
           H     H
           C     C
H3C.O.C       C       CH
                           .
    HC        C       CH
           C     N
           H   J   CH3
```

Zur Darstellung dieser Verbindung, die schon von Skraup[2] aus Chinanisol dargestellt und kurz beschrieben ist, ist es nicht nöthig, dass man vom fertig gebildeten Methoxychinolin ausgeht, sondern man kann mit Vortheil die Einführung beider Methylgruppen in einer einzigen Operation vereinigen: Dazu genügt es, p-Oxychinolin mit 1 Mol. Kalihydrat, jedoch unter Vermeidung jedes Ueberschusses, und etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl etwa 2 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° zu erhitzen, und da das Jodmethylat in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, so ist es ohne wesentlichen Verlust von dem gleichzeitig gebildeten Jodkalium leicht zu trennen. Zur Reinigung wird das Präparat in heissem Wasser gelöst und die Lösung einige Zeit mit Thierkohle digerirt (nicht gekocht); aus der filtrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten goldgelbe Blättchen oder breite Nadeln aus, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO.CH_3J + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,64	5,74 %
J	39,81	40,04 „ .

Lässt man das Salz so krystallisiren, dass es sich aus der noch heissen Lösung ausscheidet, so erhält man es in langen,

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 54, 16.

[2]) Wien. Mon. 6, 766.

spitzen, goldgelben Nadeln oder Prismen, die kein Krystallwasser enthalten. Diese wasserfreie Form ist die häufigste und auch die von Skraup beobachtete. Das Jodmethylat schmilzt unter Zersetzung zwischen 235°—240°.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO.CH_3J$:	Gefunden:
J	42,2	42,5 %.

Dasselbe Jodmethylat haben wir sodann noch dargestellt vom quaternären p-Oxychinolinmethylhydroxyd aus, indem wir zu dem inneren Anhydrid dieser Ammoniumbase, zu dem Phenolbetaïn der folgenden Formel nach folgender Gleichung Jodmethyl addirten:

H H
C C
O . C C CH
HC C CH + CH_3 . J =
C N
H CH_3

H H
C C
H_3C.O.C C CH
HC C CH ;
C N
H J CH_3

eine Reaction, die sich beim 5—6stündigen Erhitzen der Componenten im Rohr auf 110° glatt vollzieht.

p-Methoxychinolin-chlormethylat:

$$\overset{4.}{H_3}CO.C_9H_6N\langle^{CH_3}_{Cl} + H_2O.$$

Diese Verbindung haben wir sowohl direct aus dem Jodmethylat durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt, wie auch verschiedentlich aus den, sowohl durch Alkali, wie durch Silberoxyd aus den Alkylaten abgeschiedenen, quaternären Ammoniumbasen beim Auflösen derselben in Salzsäure gewonnen. — Dieses Chlormethylat ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt erst aus der stark conc. Lösung in farblosen, glänzenden, flachen Nadeln und Prismen, die meist büschelförmig gruppirt sind. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie bei 100° abgeben, indem sie matt werden und verwittern.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO.CH_3Cl+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,91	9,10 %
Cl	15,61	15,45 „.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO.CH_3Cl$:	Gefunden:
Cl	16,94	17,05 %.

Beim Erhitzen im Capillarrohr bleiben die Krystalle, nachdem sie bei 100° ihr Wasser verloren haben und matt geworden sind, sonst bis 200° unverändert, dann färben sie sich bräunlich nnd bei 234° zersetzen sie sich, unter lebhaftem Aufschäumen und Verkohlen.

Verseifung durch Alkalien.

Wird eins der beschriebenen Methylate — am besten eignet sich dazu das Chlormethylat wegen seiner grösseren Löslichkeit in Wasser — in wässriger Lösung mit Kali versetzt und die Reactionsmasse mit Aether geschüttelt, so nimmt derselbe unter Gelbfärbung die gebildete Base in reichlicher Menge auf, so dass dieselbe nach 3—4 maligem Ausschütteln vollkommen erschöpft ist. — Beim Eindunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt eine braune, zähflüssige Masse, die sich zunächst fast ganz in Salzsäure unter Bildung des Chlormethylats auflöst, nach und nach fest wird, dabei offenbar verharzt und in Folge dessen beim Behandeln mit Salzsäure immer geringer werdende Mengen des Chlormethylats regenerirt. Schüttelt man die ätherische Lösung direct, nachdem man sie von der alkalischen Lösung abgehoben hat, ohne sie zu verdunsten, mit Salzsäure aus und dampft die saure Lösung ein, so erhält man die ganze Menge des Chlormethylats ohne jede Nebenproducte zurück.

Die beim Verharzen der Base an der Luft, überhaupt durch Oxydation entstehenden Producte haben wir noch nicht untersucht, und ebenso bleibt die Frage, wie sich der Verlauf der Verseifung durch Alkali in alkoholischer Lösung gestalten wird, vor Allem, ob dabei das Alkoholat der Ammoniumbase sich bildet, noch dem weiteren Studium vorbehalten.

Verseifung mit Silberoxyd.

Wird das Jodmethylat, in wenig Wasser fein zerrieben, unter einer Schicht Aether mit der genau berechneten Menge frischbereiteten feuchten Silberoxyds nach und nach zusammengerieben, so vollzieht sich, wie man an der Entstehung von

Jodsilber controlliren kann, ohne Schwierigkeit die Verseifung. — Die wässrige Lösung färbt sich gelb und zeigt stark alkalische Reaction, während vom Aether nichts aufgenommen wird. Filtrirt man die wässrige Flüssigkeit vom Jodsilber ab und trennt sie vom Aether, so bleibt sie zunächst noch kurze Zeit klar, beginnt aber dann bald sich zu trüben und einen flockigen, schmutzig graugelben Niederschlag abzusetzen, der beim längeren Stehen bis zu einem gewissen Grad zunimmt. Wird nach mehrtägigem Stehen filtrirt, so findet in dem Filtrat eine weitere Abscheidung nicht mehr statt und beim vorsichtigen Eindunsten dieser Flüssigkeit im Exsiccator über Schwefelsäure erhält man schliesslich gelbrothe Krystallnadeln, die offenbar das

p-Methoxychinolinium-methylhydroxyd

darstellen. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich mit alkalischer Reaction und geben beim Auflösen in Salzsäure und Eindampfen dieser Lösung wieder das oben beschriebene Chlormethylat. Beim Aufbewahren scheinen diese basischen Krystalle jedoch Veränderung (Verharzung?) zu erleiden, die Analysen sollen deshalb mit frischbereitetem Material wiederholt werden.

Das oben erwähnte, aus der alkalischen Lösung sich abscheidende Produkt bildet nach dem Trocknen ein gelbrothes Pulver, das sich allmählich dunkler färbt. Es ist in Aether löslich und bildet mit Salzsäure nur noch zum kleinen Theil das Chlormethylat zurück. Wahrscheinlich liegt hier ein Oxydationsprodukt vor, das noch etwas von der Base in irgend einer Form eingeschlossen enthält.

Wenn man die sofort nach vollzogener Verseifung vom Jodsilber abfiltrirte klare, gelbe, alkalische Lösung direct mit Salzsäure übersättigt und eindampft, dann erhält man das ursprünglich angewandte Jodmethylat in guter Ausbeute als Chlormethylat zurück: ein Beweis, dass in erster Linie bei der Silberoxyd-Verseifung die in Aether unlösliche Ammoniumhydroxydbase entsteht. In wie weit bei den oben beschriebenen Oxydationsvorgängen und Veränderungen Silberverbindungen mit im Spiele sind, wird sich feststellen lassen, wenn demnächst auch für das Sulfatmethylat des p-Methoxychinolins, resp. für das Pyrochromatmethylat, die entsprechenden

Verseifungsvorgänge durch Barythydrat und Bleihydroxyd, event. auch durch Quecksilberoxyd zur Untersuchung gelangt sein werden.

Auch die Reaction von Silberoxyd auf das Jodmethylat in alkoholischer Lösung bedarf noch des eingehenderen Studiums. Denn während wir wiederholt bei der Ausführung dieser Umsetzung nach dem Abfiltriren des gebildeten Jodsilbers eine schmutzigrothe, alkoholische Reactionsflüssigkeit erhielten, aus der durch Aether ein Ammoniumhydroxyd überhaupt nicht gefällt wurde, aus der vielmehr nach dem Eindunsten nur ein dunkelbraunes, noch nicht weiter untersuchtes Harz resultirte; wurde in einem andern, scheinbar nicht wesentlich anders angelegten Versuch aus der gelben Reactionslösung durch Aether direct die Ausscheidung einer in gelben Nadeln krystallisirten Base bewirkt, welche mit voller Bestimmtheit als p-Oxychinolinmethylhydroxyd identificirt werden konnte, so dass also in der alkoholischen Lösung eine Entätherung der Methoxylgruppe stattgefunden haben musste.

---

p-Aethoxychinolin-Jodmethylat:

$$\overset{4.}{H_5C_2}O.C_9H_6N\begin{cases}CH_3\\J\end{cases} + H_2O,$$

entsteht leicht, wenn p-Aethoxychinolin bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage mit Jodmethyl zusammen im geschlossenen Gefäss stehen bleibt, schneller beim Erhitzen, z. B. durch zweistündiges Erhitzen auf 100°. Es bildet, aus Wasser umkrystallisirt, gelbe, meist concentrisch gruppirte Nadeln. Dieselben enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie bei 100° abgeben. Beim Erhitzen in der Capillare beginnen sie gegen 180° sich dunkel zu färben, und bei 195°—197° erleiden sie unter Aufschäumen und Verkohlung Zersetzung.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO.CH_3J+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,40	5,65 %
J	38,14	38,06 „ .
	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO.CH_3J$:	Gefunden:
J	40,31	40,34 %.

---

p-Aethoxychinolin-Chlormethylat:

$$\overset{4.}{H_5}C_2O\,.\,C_9H_3N\left\langle\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right. + H_2O,$$

durch Umlagerung des Jodmethylates mit Chlorsilber, sowie aus der durch Silberoxyd erhaltenen Methylhydroxydbase durch Neutralisation mit Salzsäure dargestellt, ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt erst aus der ganz conc. Lösung in kaum gelblichen, dünnen, flachen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Die Krystalle verwittern bei 100° und werden weiss. In der Capillare weiter erhitzt, beginnen sie über 160° sich dunkel zu färben und zersetzen sich über 200° vollständig.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO.CH_3Cl + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	13,87	14,13 %
Cl	13,68	13,66 „ .
	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO.CH_3Cl$:	Gefunden:
Cl	15,88	15,92 %.

---

p-Aethoxychinolin-bromäthylat:

$$\overset{4.}{H_5}C_2O\,.\,C_9H_6N\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right. + 2H_2O,$$

wird am bequemsten dergestellt durch mehrstündiges Erhitzen von p-Aethoxychinolin mit Bromäthyl unter Zusatz von etwas Aether im Rohr auf 100°. So erhält man die Verbindung wasserfrei in farblosen, glänzenden, langen Nadeln. Aus Wasser umkrystallisirt bilden sie weisse, kleine, eigenthümliche Krystallaggregate, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO.C_2H_5Br + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	11,32	12,10 %
Br	25,16	24,84 „ .
	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO.C_2H_5Br$:	Gefunden:
Br	28,37	28,36 %.

Das Bromäthylat ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Beim Erhitzen in der Capillare schmilzt es gegen 100° im Krystallwasser, bleibt dann zähflüssig und wird erst wieder beim Erkalten fest; bei fortgesetzem Erhitzen zersetzt es sich bei 210° unter Aufschäumen und Schwärzung.

---

p-Aethoxychinolin-Chlorbenzylat:

$$\overset{4.}{H_5C_2O} . C_9H_6N\begin{matrix} C_7H_7 \\ Cl \end{matrix} + 3H_2O.$$

Auch diese Verbindung entsteht leicht durch Vereinigung der beiden Componenten auch bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen auf 200°; aus Wasser krystallisirt sie in farblosen, feinen, langen Nadeln, die sich zu einem Filz zusammenlegen und 3 Mol. Krystallwasser enthalten. — Im Capillarrohr schmelzen sie bei 96° im Krystallwasser.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO.C_7H_7Cl + 3H_2O$:	Gefunden:
H_2O	15,28	15,84 %—15,64 %
Cl	10,04	9,95 %.
	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO.C_7H_7Cl$:	Gefunden:
Cl	11,85	11,83 %.

Wird dieses Chlorbenzylat in wässriger Lösung und unter Aether in der gewöhnlichen Weise mit Silberoxyd zerlegt, so zeigt es gegenüber den zuerst beschriebenen einfachen Alkylaten sofort insofern einen bemerkenswerthen Unterschied, als zweifellos vom Aether eine nicht zu übersehende Menge Benzylidenbase aufgenommen wird. Die abgehobene, deutlich gelblich gefärbte ätherische Lösung hinterlässt beim Eindunsten ein bräunliches, halbweiches Oel, das mit Salzsäure wieder das Chlorbenzylat bildet. Wird die vom Chlorsilber abfiltrirte, stark alkalische, wässrige Lösung noch mehrmals mit Aether geschüttelt, so wird in der Regel schon nach dem zweiten Mal nichts mehr entzogen. Auch diese Lösung, die natürlich die Benzylhydroxydbase enthält, giebt mit Salzsäure wieder das Chlorbenzylat. Lässt man sie an der Luft stehen, so scheiden sich bald schmutzig rothbraun gefärbte Produkte ab, und wenn man nach einigen Tagen von diesen Oxydationsprodukten (?) abfiltrirt, so lässt sich in diesem Falle aus dem Filtrat durch Eindunsten die krystallisirte Benzylhydroxydbase nicht erhalten; denn, bis zuletzt, auch nach wiederholtem Abfiltriren, scheidet sich immer wieder das schmutzigbraune, flockige Oxydationsprodukt ab. Es zeigt sich eben auch in dieser Hinsicht die Benzylhydroxydbase der Alkoxychinoline viel weniger beständig, als die entsprechenden Methylhydroxyd-, resp. Aethylhydroxydbasen.

Freiburg i. B., Mitte November 1897.

Ueber die Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid und alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf symmetrische Dibromsubstitute von Sulfonen;

von

J. Troeger und V. Hornung.

(Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Während die Darstellung von Sulfiden, bei denen das zweiwerthige Schwefelatom an zwei einwerthige Alkoholradicale gebunden ist, leicht zu bewerkstelligen ist, stösst man bei der Darstellung von Sulfiden von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}S$, wie ein Einblick in die Litteratur sofort erkennen lässt, auf vielerlei Schwierigkeiten. Schon der erste Repräsentant derartiger Sulfide, das Aethylensulfid, C_2H_4S, ist nur in seinen polymeren Formen bekannt. Ein Gleiches ist von den zwei Propylensulfiden, dem 1, 2-Thiopropan und dem 1, 3-Thiopropan anzunehmen, für die in der Litteratur sich Formeln angegeben finden, die Tripolymere der einfachen Sulfide darstellen. Dass bei der Umsetzung von Aethylenbromid mit alkoholischem oder wässrigem Schwefelkalium der Process sich nicht einfach gemäss der Gleichung:

$$C_2H_4Br_2 + K_2S = C_2H_4S + 2KBr,$$

abspielt, haben die verschiedenen Arbeiten gezeigt, die über diese Reaction von Crafts[1]), Mansfeld[2]), Masson[3]) und V. Meyer[4]) ausgeführt sind.

In einer von dem einen von uns gemeinsam mit A. Hinze[5]) veröffentlichten Arbeit über das additionelle Verhalten der ungesättigten Sulfone gegenüber Halogen ist auch die Umsetzung der Dibromadditionsprodukte der ungesättigten Sulfone mit Wasser experimentell geprüft und hierbei erkannt worden, dass entweder Glykole oder äthylenoxydartige Verbindungen gebildet

---

[1]) Crafts, Ann. Chem. 124, 110 u. 128, 120.
[2]) Mansfeld, Ber. 19, 697.
[3]) Masson, Soc. 49, 238.
[4]) V. Meyer, Ber. 19, 3262.
[5]) J. Troeger u. A. Hinze, dies. Journ. [2] 55, 202.

werden. Ueber das Verhalten dieser erwähnten Dibromide gegenüber alkoholischem Kaliumsulfid und alkoholischem Kaliumsulfhydrat soll in der nachstehenden Abhandlung berichtet werden. Die Einwirkung von Kaliumsulfid müsste, wenn keine secundären Processe sich hierbei abspielen, im Sinne der nachstehenden Gleichung verlaufen:

$$\begin{array}{l} R.SO_2.CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH.Br \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2.Br \end{array} + K_2S = 2KBr + \begin{array}{l} R.SO_2.CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2 \end{array}\!\!>S$$

und zu Sulfonderivaten von Thioäthern führen.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf die Dibromide waren, wie aus folgender Gleichung ersichtlich wird,

$$\begin{array}{l} R.SO_2.CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH.Br \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2.Br \end{array} + 2KSH = 2KBr + \begin{array}{l} R.SO_2.CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH.SH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2.SH \end{array}$$

Sulfonderivate von Dithiolen oder Thioglykolen zu erwarten. Die im experimentellen Theile dieser Arbeit aufgeführten Versuche zeigen, dass die Sulfonderivate der Thioäther sowohl, als auch der Thioglykole nach obigen Gleichungen sich bilden, dass aber die Reindarstellung der Thioglykole schwer zu bewerkstelligen ist, was leicht verständlich erscheint, wenn man berücksichtigt, dass, wie Klason[1]) bereits gezeigt hat, bei der Bildung von Mercaptanen, Kaliumsulfhydrat leicht in Kaliumsulfid und Schwefelwasserstoff zerfällt und somit Veranlassung zu secundären Processen geboten wird.

Phenylallylsulfondibromid und alkoholisches Kaliumsulfid.

Der erste Versuch, bei dem das erwähnte Dibromid[2]) mit einer alkoholischen Kaliumsulfidlösung bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht gestanden hatte, liess eine deutliche Reaction erkennen und führte nach dem Verdünnen der alkoholischen Flüssigkeit mit Wasser zu einem Produkte, das nach

[1]) Klason, Ber. 20, 3408.

[2]) Ueber dessen Darstellung vergl. R. Otto, Ann. Chem. 283, 188.

dem Umkrystallisiren aus Alkohol einen wohlcharakterisirten Körper vom Schmelzpunkt 157°—158° darstellte. Als aber weitere Versuche in dieser Richtung angestellt wurden, zeigte es sich, dass der erwähnte Körper entweder gar nicht oder nur in sehr geringer Menge gebildet war. Durch eine grosse Reihe von systematisch ausgeführten Versuchen ergab sich, dass die Concentration und die Menge der alkoholischen Kaliumsulfidlösung wichtige Factoren für das Gelingen der Reaction sind. Wurde beispielsweise 1 Grm. Bromid mit 2 Ccm. Alkohol und 3 Ccm. einer möglichst concentrirten Kaliumsulfidlösung in der oben angedeuteten Weise behandelt, so resultirten fast durchweg ölige, resp. klebrige Produkte. Schon bessere Resultate wurden erzielt, wenn zu dem erwähnten Gemisch eine neue Menge Kaliumsulfid hinzugefügt wurde und das Ganze längere Zeit stehen blieb. Zu gleichfalls klebrigen Produkten führten Versuche, bei denen Bromid und Kaliumsulfid in der Theorie entsprechenden Mengen auf dem Wasserbade gelinde erwärmt wurden. Durch fortwährende Modificirung der Versuchsbedingungen wurde schliesslich erkannt, dass einerseits eine möglichst conc. Kaliumsulfidlösung[1]), andrerseits ein grosser Ueberschuss derselben die günstigsten Bedingungen für einen möglichst gleichmässig verlaufenden Process bieten. Die besten Ausbeuten wurden erhalten, wenn man das nachstehend beschriebene Verfahren anwendet, doch sind auch hierbei geringe Mengen von klebrigen Beimengungen nicht ausgeschlossen, die von dem Reactionsprodukte nach dem Ausfällen desselben mit Wasser am besten mechanisch getrennt werden.

Kleine Portionen des Bromids (1—2 Grm.) werden nach dem Pulverisiren im Becherglase mit 5—10 Ccm. Alkohol angefeuchtet und dann eine mindestens ebenso grosse Menge einer möglichst conc. Kaliumsulfidlösung in 2 Anteilen hinzugefügt. (Ein grösserer Ueberschuss der Kaliumsulfidlösung wirkt bei dem Processe nicht nachtheilig). Schon sehr bald nach dem Zufügen der Kaliumsulfidlösung beginnt an der oberen Schicht des Bromids eine Umsetzung, die sich durch eine röth-

---

[1]) Bei den meisten Versuchen wurden alkoholische Kaliumsulfidlösungen verwandt, die auf 1 Ccm. mindestens 0,225 Grm. K_2S enthielten.

liche Färbung zu erkennen giebt. Eine gleichmässige Einwirkung kann durch wiederholtes Umschwenken, resp. Umrühren bewirkt werden. Bereits nach Ablauf einer Stunde beginnt an der Oberfläche der Flüssigkeit die Ausscheidung von Krystallblättchen, die beim weiteren Stehen sich vermehrt. Nach ca. 16stündigem Stehen wird mit Wasser verdünnt und der in Wasser unlösliche Antheil nach dem Filtriren und Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt, eventuell unter Zusatz von etwas Thierkohle. Auf diese Weise erhält man das Reactionsprodukt in Form von seideglänzenden kleinen Blättchen, die bei 157° bis 158° schmelzen. Dieselben sind löslich in Essigäther, warmem Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Petroläther.

Die Elementaranalyse ergab nachstehende Werthe:

1. 0,1930 Grm. Substanz gaben 0,3460 Grm. CO_2, entsprechend 0,094363 Grm. C = 48,8% C und 0,0750 Grm. H_2O, entsprechend 0,00833 Grm. H = 4,3% H.

2. 0,2030 Grm. Substanz gaben 0,3610 Grm. CO_2, entsprechend 0,098454 Grm. C = 48,5% C und 0,0860 Grm. H_2O, entsprechend 0,00955 Grm. H = 4,7% H.

3. 0,2090 Grm. Substanz gaben 0,3745 Grm. CO_2, entsprechend 0,10213 Grm. C = 48,8% C und 0,0840 Grm. H_2O, entsprechend 0,00933 Grm. H = 4,5% H.

4. 0,1935 Grm. Substanz lieferten 0,3462 Grm. CO_2, entsprechend 0,09442 Grm. C = 48,8% C und 0,0770 Grm. H_2O, entsprechend 0,00855 Grm. H = 4,4% H.

5. 0,3100 Grm. Substanz gaben 0,6345 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,087141 Grm. S = 28,1% S.

6. 0,3187 Grm. Substanz gaben 0,6615 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,09086 Grm. S = 28,5% S.

Vorstehende Analysen, die mit Produkten verschiedener Darstellung ausgeführt sind, zeigen, dass der Process nicht im Sinne der nachstehenden Gleichung verlaufen sein kann:

$$\begin{array}{l} C_6H_5SO_2 . CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH . Br \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2 . Br \end{array} + K_2S = \begin{array}{l} C_6H_5SO_2 . CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH \diagdown \\ \qquad\quad | \qquad\ \ > S \\ \qquad\quad CH_2 \diagup \end{array} + 2KBr,$$

denn sonst hätte ja die Verbindung $C_6H_5SO_2 . C_3H_5S$ gebildet werden müssen. Diese Verbindung verlangt aber 50,5% C, 4,7% H und 29,9% S. Ebenso ausgeschlossen ist eine Verbindung von der Formel $C_6H_5 . SO_2 . C_3H_5(SH)_2$, denn diese

verlangt 43,5 % C und 4,8 % H. Eine weitere Annahme, dass vielleicht Krystallwasser die Verbindung enthielte, wurde durch die Thatsache widerlegt, dass beim Erhitzen über 100° die Verbindung keinen Gewichtsverlust erlitt. Eine Formel, die am einfachsten den obigen Analysenzahlen Rechnung trägt, ist die nachstehende:

$$C_6H_5SO_2 . C_2H_5 . S . O . S . C_2H_5SO_2C_6H_5 = C_{18}H_{20}S_4O_5.$$

	Berechnet für $C_{18}H_{20}S_4O_5$:		Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.	6.
C_{18}	216	48,65	48,8	48,5	48,8	48,8 %	—	—
H_{20}	20	4,50	4,3	4,7	4,5	4,4 „	—	—
S_4	128	28,82	—	—	—	—	28,1	28,5 %
O_5	80	18,02 %	—	—	—	—	—	—
	444	99,99 %.						

Eine Verbindung von der obigen Formel würde eine sulfoxydartige Verbindung darstellen und könnte nur durch Oxydation aus 2 Mol. des Sulfids entstanden sein. Verschiedene Versuche, diese Oxydation bei dem Processe auszuschliessen, haben bisher noch nicht zu dem gewünschten Erfolge geführt. Ebenso wenig ist bis jetzt eine Reduction dieses Körpers gelungen. Ob Phosphorpentachlorid das Sulfoxyd in das gesuchte Sulfid zurückverwandelt, ist noch fraglich, da das bei der genannten Einwirkung gebildete Produkt einen klebrigen Körper darstellt. Vielleicht ist dieser Körper derselbe, der bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid auf das Bromid neben dem Hauptreactionsprodukte entsteht. Dass in dem Körper vom Schmelzp. 157°—158° eine Verbindung vorliegt, die aus 2 Mol. des Sulfides hervorgegangen ist, beweisen die folgenden Molekulargewichtsbestimmungen.

Molekulargewichtsbestimmung.

Lösungsmittel: Phenol vom Schmelzp. 41°.

Zur Berechnung der Molekulargewichte benutzte molekulare Erhöhung nach Versuchen von Eykmann: 70.

Gramm Substanz	Gramm Phenol	Beobachtete Erniedrigung	Substanz auf 100 Grm. Phenol	Gefundenes Mol.-Gew.
0,1525	14,1050	0,160	1,080	478
0,2895	14,1050	0,340	2,050	422

Für die Formel $C_{18}H_{20}S_4O_5$ berechnet sich das Mol.-Gew. = 444. Dass die Verbindung durch das Phenol keine Veränderung erfahren, wurde dadurch festgestellt, dass aus der Phenollösung dieselbe unverändert wieder abgeschieden werden konnte.

Wenn auch durch die obigen Analysen, die Molekulargewichtsbestimmung sowie das noch zu beschreibende Verhalten gegen oxydirende Mittel die oben angegebene Constitutionsformel für den Körper $C_{18}H_{20}S_4O_5$ sehr wahrscheinlich gemacht ist, so war vorläufig doch ein ganz exacter Beweis für diese Annahme noch nicht zu erbringen. Dieses abnorme Verhalten des Phenylallylsulfondibromides gegen alkoholisches Kaliumsulfid ist um so auffallender, als die anderen in gleicher Weise mit derselben alkoholischen Kaliumsulfidlösung behandelten Bromide sich in normaler Weise umsetzten.

Verhalten der Verbindung $C_{18}H_{20}S_4O_5$ bei der Oxydation.

Da Sulfoxyde, die durch Oxydation der Sulfide entstehen, sich durch starke Oxydantien in Sulfone überführen lassen, so war anzunehmen, dass die Körper $C_{18}H_{20}S_4O_5$ im Sinne der nachstehenden Gleichung in ein Disulfon verwandelt wird:

$$C_6H_5SO_2 . C_3H_5S . O . S . C_3H_5 . SO_2C_6H_5 + O_3 = 2C_6H_5SO_2 . C_3H_5SO_2.$$

Diese Annahme wird durch den nachfolgenden Versuch bestätigt.

Die Verbindung $C_{18}H_{20}S_4O_5$ wurde in Eisessiglösung bei gelinder Wärme so lange mit einer wässrigen Permanganatlösung versetzt, bis eine bleibende Röthung eintrat.

Nach dem Verdünnen mit Wasser entfernt man das ausgeschiedene Mangansuperoxydhydrat mittelst wässriger, schwefliger Säure, wobei das Oxydationsprodukt als rein weisser, voluminöser Niederschlag in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Nach dem Filtriren wird das Reactionsprodukt wiederholt mit heissem Wasser behufs Entfernung des Mangansulfats ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man ein weisses, mikrokystallinisches Pulver, das selbst bei 230° noch nicht geschmolzen ist. Die zu nachstehenden Analysen verwandte Substanz bestand aus

dem getrockneten Oxydationsprodukte und war vorher nicht aus Eisessig krystallisirt.

Analysen:

1. 0,2494 Grm. Substanz gaben 0,4004 Grm. CO_2, entspr. 0,1092 Grm. C = 43,79 % C u. 0,0868 Grm. H_2O = 0,009644 Grm. H = 3,87 % H.

2. 0,2386 Grm. Substanz gaben 0,3847 Grm. CO_2, entspr. 0,10492 Grm. C = 43,96 % C u. 0,0862 Grm. H_2O = 0,009577 Grm. H = 4,01 % H.

Berechnet für			Gefunden:	
$C_9H_{10}S_2O_4$:			1.	2.
C_9	108	43,96	43,79	43,96 %
H_{10}	10	4,00	3,87	4,01 „
S_2	64	26,02 %	—	—
O_4	64	26,02 „	—	—
	246	100 %.		

Die vorstehenden Analysen zeigen, dass in dem Oxydationsprodukte eine Verbindung von der Formel $C_9H_{10}S_2O_4$ vorliegt, der die Constitutionsformel zukommt:

$$\begin{array}{l} CH_2\diagdown \\ |\qquad\quad >SO_2 \\ CH\ \diagup \\ | \\ CH_2 . SO_2C_6H_5 \end{array}$$

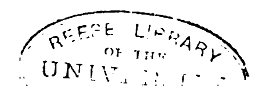
In diesem Körper liegt somit der erste Repräsentant eines Disulfons vor, von dem die eine (SO_2)-Gruppe an das Phenylradical, die andere (SO_2)-Gruppe an das ungesättigte Radical „Allyl“ gebunden ist.

Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf Phenylallylsulfondibromid.

Wie die nachstehenden unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuche lehren, gelingt es nicht, durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf das erwähnte Dibromid zu einem analysenreinen Thioglykol von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5SO_2 . CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH . SH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2 . SH \end{array}$$

zu gelangen. Einerseits dürfte der Grund wohl in der leichten Zersetzlichkeit des Kaliumsulfhydrats zu suchen sein, andrerseits





aber auch auf den Mangel einer geeigneten Reinigungsmethode zurückzuführen sein.

Nachfolgend mögen einige von den vielen in dieser Richtung ausgeführten Versuchen Platz finden.

1. 1 Grm. Bromid mit der theoretischen Menge einer conc. alkoholischen Kaliumsulfhydratlösung gab nach 3 stündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur beim Ausfällen mit Wasser einen gelblich weissen, amorphen Körper, der nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol sich als völlig bromfrei erwies. Besitzt keinen einheitlichen Schmelzpunkt. Krystallisationsversuche waren erfolglos.

Analyse:
0,1405 Grm. Substanz gaben 0,2420 Grm. CO_2 = 46,9 % C und 0,0610 Grm. H_2O = 4,8 % H.

2. 1 Grm. Bromid in analoger Weise wie bei 1 behandelt. Hier trat bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoffentwicklung auf. Das Produkt war völlig bromfrei, löslich in warmem Essigester und Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Eine Reinigung durch Umkrystallisiren gelang nicht.

Analyse:
0,1575 Grm. Substanz lieferten 0,2635 Grm. CO_2 = 45,6 % C und 0,0725 Grm. H_2O = 5,1 % H.

3. Analog dem vorhergehenden Versuche ausgeführt. Gelblich weisser, amorpher, bromfreier Körper.

Analyse:
0,2000 Grm. Substanz gaben 0,3145 Grm. CO_2 = 42,9 % C und 0,0795 Grm. H_2O = 4,4 % H.

4. 1 Grm. Bromid wurde mit Alkohol angefeuchtet und Kaliumsulfhydrat in kleinen Antheilen bis zum Ueberschuss zugefügt. Das nach längerer Einwirkung mit Wasser ausgefällte Produkt bestand aus einem festen Körper, dem klebrige Antheile anhaften.

5. 1 Grm. Bromid, mit Alkohol befeuchtet und nach Zusatz von alkoholischem NaSH 33 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Ausfällen mit Wasser ergab sich ein gelblich weisses, bromfreies Produkt, das ebenfalls nicht umkrystallisirt werden konnte.

Analyse:

0,1787 Grm. Substanz lieferten 0,2629 Grm. CO_2 = 40,1 % C und 0,0652 Grm. H_2O = 4,1 % H.

6. Analog ausgeführt wie Versuch 5.

Analyse:

0,2021 Grm. Substanz gaben 0,3580 Grm. CO_2 = 48,3 % C und 0,0805 Grm. H_2O = 4,4 % H.

7. Analog den vorigen Versuchen ausgeführt, nur kam alkoholisches Kaliumsulfhydrat zur Anwendung.

Analyse:

0,1738 Grm. Substanz gaben 0,2850 Grm. CO_2 = 44,7 % C und 0,0643 Grm. H_2O = 4,1 % H.

Trotzdem noch bei weitem mehr Versuche, als hier angeführt sind, ausgeführt wurden, gelang es nicht, obgleich immer bromfreie Körper resultirten, einen Weg zu ermitteln, bei dem ein chemisch reines Thioglykol gebildet wird. Den Analysenwerthen, die ein Körper von der Formel $C_6H_5SO_2C_3H_5(SH)_2$ verlangt ($C = 43,5$ % und $H = 4,8$ %), kommt das bei dem Versuch 3 gewonnene Produkt am nächsten. Da eine Reindarstellung dieser Thioglykole nach diesen orientirenden Versuchen wenig Aussicht auf Erfolg bot, so wurden als Derivate von diesen Thioglykolen einige Aether dargestellt. Dieselben bilden sich sehr leicht und glatt, wenn man auf das Bromid Mercaptide längere Zeit einwirken lässt.

Amyläther des Phenylsulfonpropylenthioglykols, $C_6H_5 . SO_2 . C_3H_5(SC_5H_{11})_2$.

Zur Darstellung dieses Thioäthers wurden 2 Grm. Amylsulfhydrat in sehr wenig absolutem Alkohol gelöst und 0,44 Grm. Natrium hinzugefügt. Nachdem alles Natrium in Lösung gegangen, wurde das Ganze nach Zusatz von 3,3 Grm. Bromid im Kölbchen mit aufgesetztem Steigerohre mehrere Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Alkohol abgedunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und der in Wasser unlösliche, ölige Thioäther mit Aether der wässrigen Flüssigkeit entzogen. Aus der mit Thierkohle und Chlorcalcium behandelten ätherischen Lösung ergab sich nach

dem Abdunsten des Aethers der Thioäther als goldgelbes, dickliches Oel.

Analyse:

0,1981 Grm. Substanz gaben 0,4194 Grm. CO_2, entspr. 0,11438 Grm. C = 59,2 % C u. 0,1492 Grm. H_2O = 0,016577 Grm. H = 8,1 % H.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2C_3H_5(S.C_5H_{11})_2$:		Gefunden:
C_{19}	228	58,76	59,2 % C
H_{32}	32	8,25	8,1 „ H
S_2	96	24,74 %	—
O_2	32	8,25 „	—
	388	100 %.	

Phenyläther des Phenylsulfonpropylenthioglykols, $C_6H_5SO_2C_3H_5(S.C_6H_5)_2$.

Dieser Thioäther ist bereits bekannt und von R. Otto[1]) aus Dibromallylphenylsulfon und Natriumthiophenol in Form von seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 75°—77° erhalten worden. Auffallend ist, dass von den ganzen in dieser Arbeit verzeichneten Thioäthern dieser der einzige ist, der in fester Form bekannt ist.

Oxydationsprodukte der vorgenannten Thioäther.

Wird der oben angeführte Amyläther in Eisessiglösung mit Kaliumpermanganat bei gelinder Wärme in bekannter Weise oxydirt, so erhält man ein schneeweisses, krystallinisches Reactionsprodukt, das aus Alkohol umkrystallisirt einen aus kleinen Nadeln bestehenden voluminösen Krystallbrei bildet. Schmelzp 120°.

Analyse:

0,1699 Grm. Substanz gaben 0,3142 Grm. CO_2, entspr. 0,085691 Grm. C = 50,43 % u. 0,1146 Grm. H_2O, entspr. 0,01273 Grm. H = 7,49 % H.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2C_3H_5(SO_2C_5H_{11})_2$:		Gefunden:
C_{16}	228	50,44	50,43 %
H_{32}	32	7,08	7,49 „
S_3	96	21,24 %	—
O_6	96	21,24 „	—
	452	100,00 %.	

Es liegt also, wie aus der vorstehenden Analyse zu ersehen, in dem Oxydationsprodukte des Amyläthers ein gemischtes

[1]) R. Otto, Ann. Chem. 283, 204.

Trisulfon vor. Das dem Phenyläther entsprechende Oxydationsprodukt ist bereits bekannt, es ist das Allyltriphenylsulfon vom Schmelp. 226°.

p-Tolylallylsulfondibromid und alkoholisches Kaliumsulfid.

Auch zur Darstellung des nachfolgend beschriebenen Umsetzungsproduktes des Bromids[1]) mit Kaliumsulfid empfiehlt sich das Einhalten einer gewissen Vorschrift. Bei einer grossen Reihe von Versuchen, bei denen sowohl der Titer der Kaliumsulfidlösung bestimmt war (1 Ccm. = 0,225 Grm. K_2S), als auch die Mengen des Bromids und des Alkohols in bestimmtem Verhältniss gewählt wurden, stellte sich heraus, dass neben der Hauptreaction immer noch ein secundärer Process sich abspielt, der zu klebrigen, öligen Bestandtheilen führt. So trat beispielsweise, wenn 1 Grm. Bromid mit 5 Ccm. Alkohol befeuchtet wurde und dann 2 Ccm. der oben erwähnten K_2S-Lösung hinzugefügt wurden, eine beträchtliche Reactionswärme auf und das Reactionsprodukt blieb klebrig. Indem nun die Mengen des Alkohols und der Sulfidlösung in verschiedenem Verhältnisse angewandt wurden, ergaben sich schliesslich Versuchsbedingungen, bei deren Einhaltung sich das Auftreten des öligen Nebenprodukts fast ganz vermeiden lässt. So gelangt man z. B. zu einem reinen Produkte, wenn man 1 Grm. Bromid mit 2 Ccm. Alkohol anfeuchtet und langsam 6 Ccm. der obigen Kaliumsulfidlösung unter Umschwenken einwirken lässt. Wendet man mehr oder auch weniger Alkohol zum Anfeuchten des Bromides an, oder eine zu verdünnte Kaliumsulfidlösung, so resultiren fast immer Produkte mit öligen Beimengungen, während andererseits ein Ueberschuss der Sulfidlösung nicht nachtheilig für die Reaction ist. Am günstigsten verläuft im Allgemeinen der Process, wenn man einen möglichst grossen Ueberschuss einer möglichst concentrirten Kaliumsulfidlösung anwendet und dieselbe in kleinen Antheilen einträgt. Die Einwirkung geschah immer bei gewöhnlicher Temperatur; die Dauer der Einwirkung betrug durchschnittlich 20 Stunden. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit Wasser, wäscht

[1]) Ueber dessen Darstellung vergl. R. Otto, Ann. Chem. 283, 188.

den in Wasser unlöslichen Antheil bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction aus und krystallisirt ihn nach dem Trocknen aus Alkohol um. Die Verbindung bildet schneeweisse, kleine Nädelchen, ist löslich in warmem Alkohol, in Essigester und Eisessig, unlöslich in Petroläther, Aether und Wasser. Schmelzpunkt: 180°—181°.

Analysen:

1. 0,1940 Grm. Substanz gaben 0,3742 Grm. CO_2, entsprechend 0,10205 Grm. C = 52,60% C und 0,0935 Grm. H_2O, entspr. 0,01039 Grm. H = 5,35% H.

2. 0,1750 Grm. Substanz gaben 0,3375 Grm. CO_2, entsprechend 0,092045 Grm. C = 52,59% C und 0,0845 Grm. H_2O, entspr. 0,00939 Grm. H = 5,36% H.

3. 0,2080 Grm. Substanz gaben 0,4215 Grm. $BaSO_4$ = 0,05703 Grm. S = 27,89% S.

	Berechnet für $C_7H_7SO_2.C_3H_5S$:		Gefunden: 1.	2.	3.
C_{10}	120	52,63	52,60	52,59 %	—
H_{12}	12	5,26	5,35	5,36 „	—
S_2	64	28,07	—	—	27,89 %
O_2	32	14,09 %	—	—	—
	228	99,99 %.			

Die Analysen stimmen auf die Formel $C_7H_7SO_2.C_3H_5S$. Es ist deshalb die Umsetzung erfolgt gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_7H_7SO_2.CH_2 \\ | \\ CH.Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + K_2S = 2KBr + \begin{matrix} C_7H_7.SO_2.CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>S.$$

Die entstandene Verbindung ist somit als ein tolylsulfonirtes Propylensulfid, d. h. als Sulfonderivat eines Thioäthers zu betrachten.

Verhalten des p-Tolylsulfonpropylensulfids bei der Oxydation.

Wird das Tolylsulfonpropylensulfid in Eisessiglösung bei mässiger Wärme mit einer wässrigen Permanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt und nach Entfernung des Mangansuperoxydhydrats mittelst wässriger schwefliger Säure der ungelöst bleibende Antheil filtrirt und wiederholt mit heissem Wasser behufs Entfernung des Mangansulfats ge-

waschen, so resultirt ein weisser, amorpher Niederschlag, der bei 200° noch nicht schmilzt.

Analyse:

0,1646 Grm. Substanz gaben 0,2796 Grm. CO_2, entspr. 0,076254 Grm. C = 46,39 % C u. 0,0710 Grm. H_2O, entspr. 0,007888 Grm. H = 4,79 % H.

	Berechnet für $C_7H_7SO_2 . C_3H_5SO_2$:		Gefunden:
C_{10}	120	46,15	46,32 %
H_{12}	12	4,62	4,79 „
S_2	64	24,61 %	—
O_4	64	24,61 „	—
	260	99,99 %.	

Es ist somit, wie die vorstehende Analyse zeigt, eine Oxydation des Thioäthers zu einem Disulfon eingetreten gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_7H_7SO_2 . CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CH_2 \end{array} \!\!>\! S + O_2 = \begin{array}{l} C_7H_7SO_2 . CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CH_2 \end{array} \!\!>\! SO_2.$$

In diesem Sulfon liegt aber ein weiterer Repräsentant eines gemischten Disulfons vor, bei dem die eine Sulfongruppe an ein ungesättigtes Radical gebunden ist.

p-Tolylallylsulfondibromid und alkoholisches Kaliumsulfhydrat.

In der Toluolreihe gelang es ebenso wenig, wie in der Phenylreihe zu einem analysenreinen Thioglykol zu gelangen. Als beispielsweise 1 Grm. des obigen Bromids mit wenig Alkohol befeuchtet nach Hinzufügen von überschüssiger alkoholischer Natriumsulfhydratlösung ca. 33 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb, resultirte beim Ausfällen mit Wasser ein amorpher, weisser, bromfreier Körper, dessen Reinigung durch Krystallisation misslang.

Analyse:

0,1545 Grm. Substanz gaben 0,2655 Grm. CO_2 = 46,8 % C und 0,0695 Grm. H_2O = 4,9 % H.

Dieses Analysenresultat nähert sich den Werthen, welche die Formel $C_7H_7SO_2C_3H_5(SH)_2$ verlangt (C = 45,8 % und H = 5,3 %), doch scheint eine kleine Beimengung von Sulfid den hohen Kohlenstoffgehalt, sowie den niedrigen Wasserstoff-

gehalt veranlasst zu haben, ein Umstand, der durch die nachstehend beschriebenen Versuche sehr wahrscheinlich gemacht wird.

So gab ein Versuch, bei dem 1 Grm. Bromid nach dem Anfeuchten mit Alkohol mit einem Ueberschuss einer alkoholischen Kaliumsulfhydratlösung längere Zeit stehen blieb, nach Ablauf dieser Zeit beim Ausfällen mit Wasser einen bromfreien Körper, der bei ca. 158° schmolz.

Analyse:

0,2010 Grm. Substanz gaben 0,3928 Grm. CO_2 = 53,3 % C und 0,0845 Grm. H_2O = 4,6 % H.

Die bei der Analyse gefundenen Zahlen sprechen mehr für einen Thioäther, als für ein Thioglykol, denn ersterer verlangt C = 52,6 % und H = 5,26 %, letzteres C = 45,8 % und H = 5,3 %. Auch wird die Bildung des Sulfids bei diesem Versuche noch weiterhin dadurch bestätigt, dass das Produkt sich umkrystallisiren liess, was bisher bei den verschiedenen Thioglykolpräparaten noch nicht beobachtet wurde. Durch einmaliges Umkrystallisiren des Produkts vom Schmelzp. 158° ergaben sich Krystalle, die bei ca. 173° schmolzen, ein Schmelzpunkt, der bei nicht ganz reinem p-Tolylsulfonpropylensulfid häufig beobachtet wurde. Da nach diesem Versuche anzunehmen war, dass das Sulfid durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus Thioglykol im Sinne der folgenden Gleichung gebildet ist,

$$C_7H_7SO_2C_3H_5(SH)_2 . H_2S = C_7H_7SO_2 . C_3H_5S ,$$

so war zu erwarten, dass eventuell in der Wärme diese Abspaltung von Schwefelwasserstoff glatter von Statten gehen würde. Ein weiterer, in dieser Richtung angestellter Versuch bestätigte die Annahme nicht, sondern lieferte einen bromfreien, festen Körper, der schon bei 65° sinterte und unter Gasentwicklung sich zersetzte. Die Analyse dieses Körpers gab Werthe, die weder dem Thioglykol, noch dem Sulfid entsprechen.

Analyse:

0,2421 Grm. Substanz gaben 0,4470 Grm. CO_2 = 50,3 % C und 0,1184 Grm. H_2O = 5,4 % H.

Auffallend ist, wie aus den in der o-Toluolreihe beschriebenen Versuchen zu ersehen, dass man bei der Behandlung

von o-Tolylallylsulfondibromid mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat in der Wärme einen Körper erhält, der dieselbe Zusammensetzung besitzt.

Es sei ferner noch erwähnt, dass auch Versuche angestellt sind, bei denen die alkoholische Kaliumsulfhydratlösung zu der alkoholischen Lösung des Bromids gefügt wurde, dass aber hierbei die Verhältnisse noch ungünstiger waren.

Amyläther des p-Tolylsulfonpropylenthioglykols $C_7H_7.SO_2.C_3H_5(SC_5H_{11})_2$.

3,42 Grm. p-Tolylallylsulfondibromid, 2 Grm. Amylsulfhydrat und 0,44 Grm. Natrium wurden mit wenig absolutem Alkohol in analoger Weise behandelt, wie es bei dem Amyläther der entsprechenden Phenylverbindung bereits beschrieben ist. Der gereinigte Amyläther bildet ein dunkelgelbes Oel von dicklicher Beschaffenheit.

Analyse:

0,1179 Grm. Substanz gaben 0,2595 Grm. CO_2, entspr. 0,070773 Grm. C = 60,03 % C u. 0,0938 Grm. H_2O, entspr. 0,010422 Grm. H = 8,84 % H.

	Berechnet für $C_7H_7SO_2C_3H_5(SC_5H_{11})_2$:		Gefunden:
C_{20}	240	59,70	60,03 %
H_{34}	34	8,46	8,84 „
S_3	96	23,88 %	—
O_2	32	7,96 „	—
	402	100,00 %.	

Die Analyse bestätigt die Reinheit des gebildeten Aethers.

Phenyläther des p-Tolylsulfonpropylenthioglykols $C_7H_7.SO_2.C_3H_5(SC_6H_5)_2$.

Der Phenyläther, aus dem Bromid durch Einwirkung von Natriumthiophenol gewonnen, bildet ein dickliches, dunkelgelbes Oel.

Oxydationsprodukte der vorgenannten Thioäther.

Wird der Amyläther in Eisessig mit Kaliumpermanganat bei gelinder Wärme oxydirt, so erhält man, wenn man im Weiteren den schon oben bei der Phenylverbindung beschriebenen Weg einschlägt, einen weissen Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol körnige, undurchsichtige Krystalle

bildet. Dieselben schmelzen bei 112—113°, sind leicht löslich in warmem Alkohol, sehr leicht löslich in Essigäther, schwer löslich in Petroläther, Ligroïn und Aether.

Analyse:

0,1605 Grm. Substanz gaben 0,3044 Grm. CO_2, entspr. 0,08302 Grm. C = 51,72% C u. 0,1058 Grm. H_2O, entspr. 0,011755 Grm. H = 7,33% H.

	Berechnet für $C_7H_7SO_2C_3H_5(SO_2C_5H_{11})_2$:		Gefunden:
C_{20}	240	51,50	51,72 %
H_{34}	34	7,29	7,33 „
S_3	96	20,60 %	—
O_6	96	20,60 „	—
	466	99,99 %.	

Obige Analyse bestätigt aber die Formel des gemischten Trisulfons $C_7H_7SO_2.C_3H_5(SO_2C_5H_{11})_2$. Bei der in analoger Weise ausgeführten Oxydation des Phenyläthers wurde ein weisser Körper erhalten, der, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse, kleine Nädelchen vom Schmelzp. 88,5° lieferte.

Analyse:

0,1236 Grm. Substanz gaben 0,2490 Grm. CO_2, entspr. 0,06791 Grm. C = 54,92% C u. 0,0478 Grm. H_2O = 0,005311 Grm. H=4,38% H.

	Berechnet für $C_7H_7SO_2.C_3H_5(SO_2C_6H_5)_2$:		Gefunden:
C_{22}	264	55,23	54,92 %
H_{22}	22	4,60	4,38 „
S_3	96	20,08 %	—
O_6	96	20,08 „	—
	478	99,99 %.	

Durch die Oxydation ist also der Phenyläther in das gemischte Trisulfon von der Formel $C_7H_7.SO_2.C_3H_5(SO_2C_6H_5)_2$ übergeführt worden.

o-Tolylallylsulfondibromid und alkoholisches Kaliumsulfid.

Lässt man auf das ölige Bromid[1]) eine alkoholische Kaliumsulfidlösung einwirken, so tritt schon in der Kälte eine stürmische Reaction ein, während sich gleichzeitig die Flüssigkeit unter Abscheidung von Bromkalium tiefschwarz färbt. Nach vollendeter Reaction wurde mit Wasser versetzt, mit

[1]) Ueber dessen Darstellung vergl. J. Troeger u. W. Voigtländer-Tetzner, dies. Journ. [2] 54, 530.

Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Eine Entfärbung durch Behandeln der ätherischen Lösung mittelst Thierkohle liess sich nicht bewerkstelligen. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten des Aethers ein zähflüssiges, dunkelgelbes bis braunes Oel. Leider ist es nicht gelungen, trotz verschiedener Versuche, den Thioäther ganz analysenrein zu gewinnen. Bei den meisten Produkten wurde der Kohlenstoffgehalt im Durchschnitt 2⁰/₀—3⁰/₀ zu niedrig gefunden, andererseits der Wasserstoff einige Zehntel zu hoch (C = 49,68⁰/₀, H = 5,72⁰/₀; C = 50,8⁰/₀, H = 5,7⁰/₀; C = 49,01⁰/₀, H = 5,6⁰/₀). Von den verschiedenen Produkten, die in der oben angegebenen Weise dargestellt sind, kommt dasjenige, dessen Analysenwerthe nachstehend angegeben sind, den verlangten Werthen am nächsten.

Analyse:

0,2390 Grm. Substanz gaben 0,4512 Grm. CO_2 = 51,5⁰/₀ C und 0,1254 Grm. H_2O = 5,8⁰/₀ H.

Die Formel $C_7H_7SO_2C_3H_5S$ verlangt aber 52,6⁰/₀ C und 5,3⁰/₀ H. Da aber eine Reinigung des öligen Produkts fehlschlug, so sind weitere Versuche in dieser Richtung nicht angestellt worden. Auch unterblieb eine eingehendere Untersuchung des Oxydationsprodukts des öligen Thioäthers, da auch hier nur ein öliger Körper resultirte.

o-Tolylallylsulfondibromid und alkoholisches Kaliumsulfhydrat.

Wird das o-Tolylallylsulfondibromid, resp. das o-Tolylallylsulfondichlorid mit einer alkoholischen Kaliumsulfhydratlösung auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so tritt sehr bald Reaction ein, und neben Brom-, bezw. Chlorkalium scheidet sich ein Oel ab. Verdünnt man nach vollendeter Umsetzung mit Wasser, so erstarrt das Oel. Dasselbe wird nun mit Wasser zerrieben und stellt nach dem Trocknen ein gelblichweisses Pulver dar, das bei ca. 120⁰ schmilzt. Ueber die Einwirkungsdauer lassen sich keine bestimmten Angaben machen, nur konnte constatirt werden, dass bei ungenügender Einwirkung das Reactionsprodukt stets klebrig blieb, selbst wenn es längere Zeit unter Wasser stand. Durch erneutes

Behandeln des klebrigen Reactionsprodukts mit Kaliumsulfhydrat lässt es sich aber in eine amorphe Verbindung überführen. Trotzdem diese Versuche öfters wiederholt wurden, so haben zwei verschiedene Versuche nie zu demselben Resultat geführt. Eine Reinigung durch Umkrystallisiren oder durch Ausfällen aus einem geeigneten Lösungsmittel führte nie zum Ziele, da immer der Körper klebrig wieder abgeschieden wurde. Nachstehend mögen einige von den in dieser Richtung angestellten Versuchen angeführt sein.

Versuch I. Chlorid mit KSH eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Gelblich weisses, amorphes Pulver. Schmelzp. ca. 120°.

Analyse I.

0,1997 Grm. Substanz gaben 0,3680 Grm. CO_2 = 50,3% C und 0,0945 Grm. H_2O = 5,2% H.

Analyse II.

0,2000 Grm. Substanz gaben 0,3684 Grm. CO_2 = 50,2% C und 0,0960 Grm. H_2O = 5,3% H.

Versuch II. Bromid mit KSH mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Gelblich weisses, amorphes Pulver. Schmelzp. 117°.

Analyse I.

0,2010 Grm. Substanz gaben 0,3787 Grm. CO_2 = 51,3% C und 0,1055 Grm. H_2O = 4,6% H.

Analyse II.

0,2025 Grm. Substanz gaben 0,3790 Grm. CO_2 = 51,01% C und 0,1050 Grm. H_2O = 4,6% H.

Analyse III.

0,2993 Grm. Substanz gaben 0,6200 Grm. $BaSO_4$ = 28,48% S.

Versuch III. Chlorid mit KSH ca. $^5/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Gelblich weisses, amorphes Pulver, das keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigt, gegen 80° sintert, vollständig aber erst bei 120° geschmolzen ist.

Analyse:

0,1530 Grm. Substanz gaben 0,2617 Grm. CO_2 = 46,65% C und 0,0775 Grm. H_2O = 5,6% H.

Die Analysenresultate von Versuch I und II nähern sich den Werthen eines Sulfids (C = 52,6%, H = 5,3%, S = 28,1%).

Doch ist die Bildung eines Sulfids von der einfachen Formel $C_7H_7SO_2C_3H_5S$ ausgeschlossen, da ein solches, wie die Versuche von Bromid und K_2S ergeben, stets ölig erhalten worden ist. Es wäre hier nur eine Polymerisation denkbar, wie solche ja besonders bei den Sulfiden von dem Typus $(C_nH_{2n})S$ leicht eintritt. Der Versuch III hingegen liefert ein Produkt, dessen Analysenwerthe mehr einem Thioglykol von der Formel $C_7H_7SO_2C_3H_5(SH)_2$ entsprechen, denn ein solches verlangt 45,8 % C und 5,3 % H. Auffallend ist entschieden, dass ähnliche Analysenresultate sich auch bei den entsprechenden Versuchen in der p-Toluolreihe ergeben haben. Ob hier nur Gemische von Sulfiden in polymerisirter Form mit Thioglykolen vorliegen oder Produkte, die aus diesen durch einen secundären Process entstanden sind, konnte vorläufig nicht festgestellt werden. Dass die Existenz von Thioglykolen in der o-Toluolreihe nicht ausgeschlossen ist, wird durch die nachstehenden Aether wahrscheinlich gemacht.

Amyläther des o-Tolylsulfonpropylenthioglykols $C_7H_7SO_2 . C_3H_5(SC_5H_{11})_2$.

Der Aether wurde wie die übrigen Aether dargestellt. Er bildet ein dunkelbraunes Oel. Nachstehende Analyse beweist obige Zusammensetzung.

Analyse:

0,2505 Grm. Substanz gaben 0,5450 Grm. CO_2, entspr. 0,14863 Grm. C = 59,33 % C u. 0,1878 Grm. H_2O = 0,02086 Grm. H_2O = 8,32 % H.

	Berechnet für $C_7H_7SO_2.C_3H_5(SC_5H_{11})_2$:	Gefunden:
C	59,70	59,33 %
H	8,46	8,32 „.

Die Oxydation dieses Aethers lieferte ein öliges Trisulfon, das nicht näher untersucht wurde.

Phenyläther des o-Tolylsulfonpropylenthioglykols $C_7H_7SO_2 . C_3H_5(SC_6H_5)_2$.

In analoger Weise dargestellt wie der Phenyläther der p-Toluolreihe, bildet er ein dunkelgelbes Oel.

β-Naphtylallylsulfondibromid und alkoholisches Kaliumsulfid.

Da die Einwirkung von Kaliumsulfid in der Kälte kaum merklich auf das angeführte Bromid[1]) sich äussert, so wurde die Umsetzung bei Wasserbadwärme ausgeführt. Erwärmt man das Bromid mit alkoholischem Kaliumsulfid, bezw. Natriumsulfid eine halbe Stunde lang gelinde auf dem Wasserbade, so scheidet sich neben Bromkalium, bezw. Bromnatrium ein dunkles, schweres Oel ab, das nach dem Hinzufügen von kaltem Wasser sehr bald erstarrt und nach dem Zerreiben mit Wasser einen gelben, amorphen Körper darstellt. Versuche, denselben umzukrystallisiren, waren erfolglos, doch gelingt es, wie nachstehende Analyse zeigt, den Körper auf diese Weise analysenrein zu erhalten.

Analyse:

0,2043 Grm. Substanz gaben 0,4400 Grm. CO_2, entspr. 0,1200 Grm. C = 58,73% C u. 0,0855 Grm. H_2O = 0,0095 Grm. H = 4,65% H.

	Berechnet für $C_{10}H_7SO_2C_3H_5S$:		Gefunden:
C_{13}	156	59,09	58,73 %
H_{12}	12	4,54	4,65 „
S_2	64	24,04 %	—
O_2	32	12,12 „	—
	264	99,99 %.	

Das so erhaltene β-Naphtylsulfonpropylensulfid ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, bezw. schwer löslich. Aus diesem Grunde scheiterten auch bei diesem Thioäther die Oxydationsversuche. Da Eisessig nur wenig von demselben löste, so war der durchweg bei den oben verzeichneten Oxydationsverfahren eingeschlagene Weg nicht durchführbar. Ebenso wenig gelang die Oxydation, wenn der Thioäther, ohne ihn zu lösen, mit einer conc. Kaliumpermanganatlösung unter jeweiligem Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure in der Wärme behandelt wurde. Auch die Einwirkung von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure brachte nicht den gewünschten Erfolg. Trägt man hingegen das Sulfid nach und nach in rothe, rauchende Salpetersäure ein, so löst sich dasselbe unter starker Stickoxydentwicklung in der Säure auf.

---

[1]) Ueber dessen Darstellung vergl. J. Troeger u. K. Artmann, dies. Journ. [2] 53, 487.

Verdünnt man jetzt nach vollendeter Umsetzung stark mit Wasser, so fällt ein gelbliches, amorphes Produkt aus, das keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigte (120°—130°), sich nicht umkrystallisiren liess und deshalb nicht eingehender untersucht wurde.

β-Naphtylallylsulfondibromid und alkoholisches Kaliumsulfhydrat.

Auch gegen alkoholisches Kaliumsulfhydrat ist das Bromid in der Kälte ziemlich beständig, doch bereits nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade tritt die Umsetzung unter Abscheidung von Bromnatrium ein. Sowohl bei Anwendung von Kalium-, als auch von Natriumsulfhydrat ist die Einwirkung nach $^1/_2$ stündigem Erwärmen vollendet. Verdünnt man nunmehr mit Wasser, so bleibt ein weisser, fester, bromfreier Körper ungelöst, dessen Reinigung durch Umkrystallisiren nicht gelang. Er wurde deshalb mit Wasser gut zerrieben und ausgewaschen und nach dem Trocknen direct zur Analyse verwandt. Nachstehend sind die Analysen von zwei verschiedenen Reactionsprodukten angeführt. Die Analyse des ersten Produkts ergab einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt, hingegen zeigt die Analyse eines zweiten Produkts, dass ein Thioglykol in der Naphtalinreihe sich leichter rein gewinnen lässt, als die entsprechenden Thioglykole in der Phenyl- und Tolylreihe.

Analyse I.

0,2273 Grm. Substanz gaben 0,4283 Grm. CO_2 = 50,7 % C und 0,0888 Grm. H_2O = 4,8 % H.

Analyse II.

0,2144 Grm. Substanz gaben 0,4116 Grm. CO_2 = 52,35 % C und 0,0858 Grm. H_2O = 4,44 % H.

Ein Naphtylsulfonpropylenthioglykol von der Formel $C_{10}H_7SO_2 . C_3H_5(SH)_2$ verlangt 52,35 % C und 4,69 % H.

Amyläther des β-Naphtylsulfonpropylenthioglykols, $C_{10}H_7 . SO_2C_3H_5(SC_5H_{11})_2$.

3,8 Grm. β-Naphtylallylsulfondibromid, 2 Grm. Amylsulfhydrat und 0,44 Grm. Natrium wurden mit wenig absolutem Alkohol mehrere Tage lang im Kölbchen mit Steigerohr auf dem

Wasserbade erwärmt. Die sonstige Verarbeitung geschah in derselben Weise wie bei den anderen Aethern. Der Aether bildet ein dickflüssiges, röthlich gelbes Oel.

Analyse:

0,2832 Grm. Substanz gaben 0,6568 Grm. CO_2, entspr. 0,17913 Grm. C = 63,28 % C und 0,1968 Grm. H_2O, entspr. 0,021866 Grm. H = 7,76 % H.

	Berechnet für $C_{10}H_7SO_2C_3H_5(SC_5H_{11})_2$:		Gefunden:
C_{23}	276	63,01	63,28 %
H_{34}	34	7,76	7,76 „
S_3	96	21,92 %	—
O_2	32	7,31 „	—
	438	100,00 %.	

Vorstehende Analyse zeigt, dass dem Amyläther die gewünschte Formel zukommt.

Phenyläther des β-Naphtylsulfonpropylenthioglykols, $C_{10}H_7 . SO_2C_3H_5(SC_6H_5)_2$.

Der dem Amyläther analog dargestellte Phenyläther bildet ein dunkelgelbes, dickflüssiges Oel.

Oxydationsprodukt des Amyläthers.

Die Oxydation wurde in der üblichen Weise mit Permanganat in Eisessiglösung bewerkstelligt. Das Reactionsprodukt war blendend weiss und ergab nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine, verfilzte, concentrisch gruppirte Nädelchen vom Schmelzp. 136°.

Analyse:

0,1978 Grm. Substanz gaben 0,3990 Grm. CO_2, entspr. 0,10882 Grm. C = 55,01 % C und 0,1080 Grm. H_2O, entspr. 0,0120 Grm. H = 6,1 % H.

	Berechnet für $C_{10}H_7SO_2C_3H_5(SO_2C_5H_{11})_2$:		Gefunden:
C_{23}	276	54,98	55,01 %
H_{34}	34	6,77	6,1 „
S_3	96	19,12 %	—
O_6	96	19,12 „	—
	502	99,99 %.	

Es liegt also, wie die Analyse zeigt, in dem Oxydationsprodukte des Amyläthers ein gemischtes Trisulfon vor von der Formel $C_{10}H_7SO_2C_3H_5(SO_2C_5H_{11})_2$.

α-Naphtylallylsulfondibromid und alkoholisches Kaliumsulfid.

Lässt man auf das obige Bromid[1]) eine alkoholische Kaliumsulfidlösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so ist nur wenig von einer Umsetzung zu beobachten. Dieselbe tritt jedoch ein, wenn man auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die Reaction ist nach halb- bis einstündigem Erhitzen vollendet. Es ist dann neben Bromkalium ein dunkelrothbraunes Oel zur Abscheidung gelangt, das nach Zusatz von Wasser erhärtet. Man zerreibt dasselbe mit Wasser und erhält so ein schmutzig fleischfarbenes Pulver. Als kürzere Zeit das Erwärmen auf dem Wasserbade vorgenommen wurde, beispielsweise 10 Minuten, resultirte nach dem Zusatz von Wasser ein gelblich weisses Pulver, das noch klebrige Bestandtheile enthielt. In Alkohol ist der Körper schwer löslich, leicht löslich dagegen in Essigäther. Aus der letztgenannten Lösung fällten Aether, sowie Petroläther das Produkt wieder amorph aus. Alle Versuche, das Produkt durch Umkrystallisiren zu reinigen, scheiterten. Es besitzt keinen einheitlichen Schmelzpunkt, sintert schon bei 50°, ist aber völlig erst zwischen 100 und 110° geschmolzen. Bei den verschiedensten Versuchen wurden zumeist Produkte erhalten, deren Kohlenstoffgehalt etwas niedriger als der für die Formel $C_{10}H_7.SO_2C_3H_5S$ berechnete ist.

Einigermassen konnte es gereinigt werden durch Ausziehen mit warmem Alkohol. Der in Alkohol unlösliche Antheil wurde dann mit Wasser zerrieben und bildete nach dem Trocknen ein dunkelgelbes, amorphes Pulver.

Analyse:

0,2050 Grm. Substanz gaben 0,4493 Grm. CO_2, entspr. 0,12254 Grm. C = 59,77 % C u. 0,0949 Grm. H_2O = 0,01054 Grm. H = 5,14 % H.

	Berechnet für $C_{10}H_7SO_2C_3H_5S$:	Gefunden:
C	59,1	59,77 %
H	4,5	5,1 „ .

Wenn obige Analyse auch nicht gerade sehr gut stimmende Resultate lieferte, was infolge des Mangels einer geeigneten

---

[1]) Ueber dessen Darstellung vergl. J. Troeger u. K. Artmann, dies. Journ. [2] 53, 500.

Reinigungsmethode nicht auffallend ist, so steht doch fest, dass auch hier genau wie bei dem entsprechenden Versuche in der β-Reihe ein Naphtylsulfonpropylensulfid von obiger Formel sich bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid auf α-Naphtylallylsulfondibromid gebildet hat. Oxydationsversuche sind vor der Hand nicht mit diesem Thioäther angestellt worden.

α-Naphtylallylsulfondibromid und alkoholisches Kaliumsulfhydrat.

Vorgenanntes Bromid und alkoholisches Kaliumsulfhydrat wirken in der Kälte nicht aufeinander ein. Um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, erwärmt man ca. 1 Stunde lang gelinde auf dem Wasserbade. Das nach Ablauf dieser Zeit durch Wasser abgeschiedene Produkt bildet einen weissen, amorphen Körper. Das so gewonnene Produkt zeigt keinen einheitlichen Schmelzpunkt, sintert schon gegen 50° und ist bei ca. 75° geschmolzen.

Analyse:

0,2092 Grm. Substanz gaben 0,4106 Grm. CO_2, entspr. 0,11198 Grm. C = 53,52 % C u. 0,0750 Grm. H_2O = 0,00833 Grm. = 3,98 % H.

Die Formel für ein Naphtylsulfonpropylenthioglykol,

$$C_{10}H_7SO_2 . C_3H_5(SH)_2$$

verlangt aber 52,4 % C und 4,7 % H. Es scheint also, wie aus dem höheren Kohlenstoffgehalt und dem niederen Wasserstoffgehalt hervorgeht, eine theilweise Abspaltung von Schwefelwasserstoff eingetreten zu sein.

Amyläther des α-Naphtylsulfonpropylenthioglykols, $C_{10}H_7SO_2 . C_3H_5(SC_5H_{11})_2$.

Der analog der β-Reihe dargestellte Aether bildet ein dunkelbraunes, dickliches Oel, dessen Oxydationsprodukt ebenfalls einen öligen Körper darstellt.

Ueberblickt man die vorstehend verzeichneten Versuche, so ergiebt sich, dass bei allen symmetrischen Dibromsubstituten, ausgenommen demjenigen der Phenylreihe, bei der Einwirkung

von alkoholischem Kaliumsulfid Thioäther gebildet werden. Die Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat liefert keine einheitlichen Verbindungen. Ob in diesen Verbindungen nur Gemische von einfachen Thioglykolen und von Thioäthern vorliegen, oder ob sie, was wahrscheinlicher ist, als Gemische von polymerisirten Verbindungen anzusprechen sind, konnte vorläufig nicht entschieden werden, denn das einzige Mittel, dessen man sich hierzu hätte bedienen können, wäre die Molekulargewichtsbestimmung gewesen, und eine solche war unausführbar, da diese Körper nicht unzersetzt flüchtig sind. Auch eine Bestimmung auf kryoskopischem Wege war in Anbetracht des Umstandes, dass die Reactionsprodukte nicht als einheitliche Körper vorlagen, von wenig Belang. Die Existenzfähigkeit der Thioglykole wird aber durch die analoge Darstellung der entsprechenden Aether, die alle in analysenreiner Form zu gewinnen waren, sehr wahrscheinlich gemacht. Vielleicht gelingt es, von den Thioäthern rückwärts durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure zu reinen Thioglykolen zu gelangen, doch mussten vorläufig derartige Versuche unterbleiben. Auffallend an den aus den Dibromiden und alkoholischem Kaliumsulfhydrat dargestellten Produkten ist ihre Unlöslichkeit in wässriger Natronlauge. Man sollte doch von Thioglykolen die Bildung von wasserlöslichen Mercaptiden erwarten. Es wäre ja allerdings nicht ausgeschlossen, dass der in das Thioglykol eingetretene Sulfonrest die Wasserlöslichkeit verhindert, während andererseits auch die Unlöslichkeit in Natronlauge, sowie die amorphe Beschaffenheit der Reactionsprodukte für höher molekulare Verbindungen sprechen können.

Ueber die beiden Thiosulfonsäuren des Naphtalins sowie o-Toluolthiosulfonsäure;

von

J. Troeger und **W. Grothe.**

(Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Von den Thiosulfonsäuren der Benzolreihe sind nur die Thiosulfonsäuren des Benzols und des Toluols (1.4) in Form ihrer Salze bekannt. Dieselben entstehen bei der Einwirkung von wässriger Kaliumsulfidlösung auf die Chloride der entsprechenden Sulfonsäuren oder durch längere Behandlung der sulfinsauren Salze mit Schwefel. Die Salze dieser beiden bisher bekannten Thiosulfonsäuren lassen sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol sehr leicht reinigen und liefern hierbei ausgezeichnet krystallisirende Produkte. Da wir zu einer experimentellen Untersuchung, über die später ausführlich berichtet werden wird, weitere Repräsentanten von Thiosulfonsäuren benöthigten, so haben wir uns mit der weiteren Darstellung der Thiosulfonsäuren des Naphtalins und Toluols (1.2) befasst. Vorausgeschickt sei, dass die Gewinnung der reinen Salze dieser Säuren vielerlei Schwierigkeiten bietet, da ihnen die ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit, die den thiosulfonsauren Salzen des Benzols und Toluols (1.4) eigen ist, vollständig abgeht. Sie sind in den zur Reinigung üblichen Mitteln, wie Wasser oder Alkohol, entweder zu schwer oder zu leicht löslich, so dass eine Trennung von dem bei der Umsetzung gemäss der nachstehenden Gleichung gebildeten Chlorkalium,

$$(R).SO_2Cl + K_2S = (R)SO_2SK + KCl,$$

auf grosse Schwierigkeiten stösst. Für die meisten Zwecke und speciell auch für unsere mit diesen thiosulfonsauren Salzen geplanten Versuche ist eine geringe Beimengung von Chlorkalium ohne Bedeutung; handelt es sich aber um die Beschaffung eines analysenreinen Materials, so ist eventuell durch wiederholte fractionirte Krystallisation das thiosulfonsaure Salz von dem beigemengten Chlorkalium zu trennen. Bei der Darstellung der thiosulfonsauren Salze des Naphtalins wurde auch

der zweite Weg, d. h. die Anlagerung von Schwefel an Sulfinate, versucht, jedoch ohne Erfolg. So lange es sich daher um die Beschaffung eines thiosulfonsauren Salzes, dem etwas Chlorkalium beigemengt sein darf, handelt, treten wesentliche Schwierigkeiten nicht entgegen; dieselben stellen sich erst ein, sobald ein absolut reines Salz verlangt wird.

α-Naphtalinthiosulfonsäure.

Das Salz dieser Säure bildet sich bei der Einwirkung von Kaliumsulfid auf α-Naphtalinsulfonchlorid. Es empfiehlt sich, hier alkoholisches Kaliumsulfid anzuwenden und das fein zerriebene Chlorid in kleinen Antheilen in die Sulfidlösung einzutragen. Anfangs thut man gut, nach dem jemaligen Eintragen des Chlorids gelinde zu erwärmen, damit eine vollständige Umsetzung des Chlorids erfolgt. Beim weiteren Eintragen des Chlorids wird die Wärmezufuhr überflüssig, da die bei dem Prozesse auftretende Reactionswärme schliesslich ausreichend ist. Ist der Process im Gange, so beobachtet man beim jedesmaligen Eintragen des Chlorids eine milchige Trübung, die beim Umschütteln sofort wieder verschwindet. Diese Trübung rührt wahrscheinlich von ausgeschiedenem Schwefel her, der gemäss der nachstehenden Gleichung neben sulfinsaurem Salz sich abscheidet und erst im weiteren Verlauf der Reaction die Bildung des thiosulfonsauren Salzes bedingt:

$$C_{10}H_7SO_2Cl + K_2S = C_{10}H_7SO_2K + S + KCl = C_{10}H_7SO_2SK + KCl.$$

Das Ende der Reaction, d. h. die für eine beliebige Menge Kaliumsulfidlösung nöthige Menge Chlorid, lässt sich leicht daran erkennen, dass die ziemlich dunkel gefärbte Flüssigkeit sich stark milchig trübt. Bei einiger Uebung lässt sich dieser Punkt ziemlich leicht treffen, und man erhält beim Umschütteln eine dunkle, neutrale Lösung, in der das bei dem Processe gebilde Chlorkalium suspendirt ist. Sollte man aus Versehen etwas zu viel Chlorid eingetragen haben, was an der sauren Reaction der Lösung sich zu erkennen giebt, so kann man durch nachträgliches Zufügen von Kaliumsulfidlösung leicht die neutrale Reaction herstellen. Trennt man nunmehr die alkoholische, neutrale Lösung von dem Chlorkalium durch Filtriren, so beginnt bei genügender Concentration der alkoholischen Lösung die Abscheidung von Krystallblättchen. Die

so gewonnenen Krystalle sind das Kaliumsalz der α-Naphtalin-thiosulfonsäure. Sie bilden schmutzig weisse Blättchen, die krystallwasserfrei sind. In Wasser ist das thiosulfonsaure Salz bedeutend schwerer löslich, als das entsprechende sulfinsaure Salz. Verhältnissmässig schwer löslich ist das Salz auch in Alkohol, aus dem es behufs weiterer Reinigung zweckmässig umkrystallisirt wird. Lässt man die alkoholischen Mutterlaugen stehen, so scheiden sich weitere Mengen des Salzes ab, beim Einengen der alkoholischen Mutterlaugen tritt abermals Salzabscheidung ein und beim Erkalten erstarrt dann die Lösung zu einem Krystallbrei. Auf diese Weise erklärt es sich, dass, wenn man bei einer möglichst guten Ausbeute ein reines Salz gewinnen will, man auf grosse Schwierigkeiten stösst.

Die einzelnen, zuweilen analysirten Krystalle zeigten im Kaliumgehalt Schwankungen von 15,48%—17,5% K, während die Formel $C_{10}H_7SO_2SK$ einen Kaliumgehalt von 14,89% erfordert.

Dass aber durch Umkrystallisiren aus Alkohol, bezw. durch fractionirte Krystallisation eine Reinigung des Salzes möglich ist, beweist die nachstehende Analyse.

0,3974 Grm. Substanz gaben 0,1310 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,058701 Grm. K = 14,77% K.

Für die Formel $C_{10}H_7SO_2SK$ ergiebt sich ein Kaliumgehalt von 14,89%.

β-Naphtalinthiosulfonsäure.

Die Darstellung des Kalisalzes dieser Säure geschah in ganz derselben Weise, wie wir es bei der entsprechenden α-Säure beschrieben haben. Nachstehend sind einige Analysen angeführt, die von Salzen herrühren, welche nach dem oben erläuterten Verfahren direct, ohne nochmaliges Umkrystallisiren, gewonnen sind. Bei allen Analysen zeigt sich auch hier durchschnittlich ein zu hoher Kaliumgehalt, der seine Erklärung in einer durch Chlorkalium verursachten Verunreinigung findet.

Analysen:

1. 1,7824 Grm. Substanz gaben 0,6224 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,27885 Grm. K = 15,6% K.

2. 0,3410 Grm. Substanz gaben 0,1176 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,052717 Grm. K = 15,45% K.

3. 0,2828 Grm. Substanz gaben 0,0953 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,04272 Grm. K = 15,1% K.

4. 0,3222 Grm. Substanz gaben 0,1092 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,48968 Grm. K = 15.2 % K.

Das unter 4 analysirte Produkt gab nach nochmaligem Umkrystallisiren kleine, weisse Krystallblättchen, die wasserfrei waren und deren Analyse nachfolgende Werthe ergab:

0,9472 Grm. Substanz gaben 0,3064 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,1373 Grm. K = 14,5 % K.

Da eine Schwefelbestimmung ein viel schärferes Kriterium für das Vorhandensein eines thiosulfonsauren Salzes bot, so haben wir mit dem durch Krystallisation gereinigten Salze noch eine solche ausgeführt.

0,1641 Grm. Substanz gaben 0,2934 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04029 Grm. S = 24,55 % S.

Die Formel $C_{10}H_7SO_2SK$ verlangt 14,89 % K und 24,43 % S.

o-Toluolthiosulfonsäure.

Das Natriumsalz dieser Säure wurde wie folgt dargestellt. o-Toluolsulfonchlorid wurde in eine concentrirte, wässrige Natriumsulfidlösung nach und nach eingetragen. Hierbei war zum Unterschied von dem entsprechenden p-Toluolsulfonchlorid absolut keine Reaction bemerkbar, sondern das Chlorid blieb unverändert in der Flüssigkeit und erst starkes Erwärmen bewirkte eine Umsetzung, indem unter Aufnahme des Chlorides die Flüssigkeit eine ziemlich dunkle Färbung annahm. Nach öfterem Eintragen des Chlorides unter jeweiligem Erwärmen tritt schliesslich ein Punkt ein, wo die Reactionswärme so gross wird, dass jede weitere Wärmezufuhr unnöthig wird. Trägt man jetzt Chlorid ein, so beobachtet man heftige Reaction mit starker Schwefelabscheidung, die aber beim Umschütteln wieder verschwindet. Das Eintragen des Chlorides erfolgt nun so lange, bis eine starke Graufärbung und Trübung eintritt, d. h. bis die Flüssigkeit schwach saure Reaction zeigt. Alsdann neutralisirt man die Flüssigkeit mittelst etwas Schwefelnatriumlösung und dunstet die tief braun gefärbte Lösung bis zur Trockne ein. Durch Ausziehen mit Alkohol, in dem das Natriumsalz der o-Toluolthiosulfonsäure äusserst leicht löslich ist, trennt man jetzt von dem beigemengten Chlorkalium und engt dann die alkoholische Lösung ein, bis das Ganze zu einem Krystallbrei gesteht. Eine Reinigung durch Umkrystallisiren

aus Wasser oder Alkohol schlug völlig fehl, da in beiden Lösungsmitteln das Salz mit ausserordentlicher Leichtigkeit löslich ist. Die einzige Reinigung, die uns noch übrig blieb, war, das Salz von der braunen Mutterlauge zu befreien und dies geschah nach dem Absaugen des Salzes durch wiederholtes Auswaschen mit Aether. Man gewinnt so ein Salz, das nach dem Trocknen ein schmutziggraues Krystallpulver darstellt. Die folgenden Analysen beweisen die Bildung des thiosulfonsauren Salzes.

Analysen des bei 105° getrockneten Salzes.

1. 1,0135 Grm. Substanz gaben 0,3563 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,1147 Grm. Na = 11,3 % Na.

2. 1,4323 Grm. Substanz gaben 0,5018 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,16255 Grm. Na = 11,3 % Na.

Die Formel $C_7H_7SO_2SNa$ verlangt 10,95 % Na.

Wenn auch die Analysenresultate einen etwas zu hohen Natriumgehalt ergaben, so ist doch in Anbetracht einer mangelnden Rninigungsmethode kein Zweifel, dass das vorliegende Salz das Natriumsalz der o-Toluolthiosulfonsäure ist.

Etwas günstiger als die Darstellung des Natriumsalzes verläuft diejenige des Kaliumsalzes, wenn man das o-Toluolsulfonchlorid auf eine alkoholische Kaliumsulfidlösung in derselben Weise einwirken lässt, wie es oben bei der Darstellung des naphtalinthiosulfonsauren Salzes beschrieben ist. Man erhält hier eine alkoholische Lösung, die nach dem Abfiltriren des Chlorkaliums schöne weisse Krystalle abscheidet. Leider ist auch hier die Schwierigkeit einer Reinigung vorhanden, da das gebildete Kaliumsalz sich nur aus seiner concentrirten alkoholischen Lösung abscheidet und dann leicht die ganze Lösung zu einem Krystallbrei erstarrt. Dieser Krystallbrei wurde abgesaugt und durch Waschen mit Aether von der dunkel gefärbten Mutterlauge befreit. In Wasser ist das Salz leicht löslich.

Die Analyse des auf diese Weise gereinigten Salzes ergab, wie leicht erklärlich, einen zu hohen Kaliumgehalt, da eine vollständige Trennung des thiosulfonsauren Salzes von dem gebildeten Chlorkalium in der oben beschriebenen Weise unmöglich ist.

0,6059 Grm. Substanz gaben 0,2448 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,1097 Grm. K = 18,1 % K.

Die Formel $C_7H_7SO_2SK$ verlangt 17,3 % K.

Dass in den beschriebenen Salzen aber wirklich thiosulfonsaure Salze vorliegen, konnte einerseits durch Reactionen erkannt werden, wurde andrerseits aber auch durch eine Reihe von Synthesen, bei denen diese thiosulfonsauren Salze als Ausgangsmaterialien dienten, dargethan.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XXII. Einwirkung von Oxalessigester auf Guanidin und Harnstoffabkömmlinge;

von

R. Müller.

Einleitung. — Durch die ausführlichen Untersuchungen von Behrend und seinen Schülern gelang es, durch Condensation von Acetessigester und Harnstoff, sowie Thioharnstoff und Guanidin, Derivate des hypothetischen Uracils darzustellen.

R. Behrend[1]) erhielt bei der Einwirkung von Harnstoff auf Acetessigester zuerst ein Condensationsprodukt unter Austritt von Wasser:

$$CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\|\\COH\\\|\\CH\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} = H_2O + NH_2.CO.NH\text{—}\begin{matrix}CH_3\\|\\C\\\|\\CH\\|\\COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Das durch Verseifung erhaltene Natriumsalz wird durch Säuren nun condensirt, unter Austritt eines weiteren Moleküls Wasser und gleichzeitiger Ringschliessung:

$$CO\begin{cases}NH—C(CH_3)\\ \qquad\qquad \| \\ \qquad\qquad CH.\\NH—CO\diagup\end{cases}$$

---

[1]) Ann. Chem. 229, 1.

Diese Condensation konnte jedoch auch anders vor sich gehen und zwar:

$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5\end{matrix} = H_2O + NH_2 . CO . N = \begin{matrix}CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5\end{matrix}$$

und daraus unter Abspaltung von Alkohol und gleichzeitiger Ringschliessung:

$$CO\begin{matrix}\diagup N = C(CH_3)\diagdown \\ \diagdown NH - CO \diagup\end{matrix}CH_2 .$$

Die letztere Auffassung über die Zusammensetzung des Methyluracils wurde jedoch von Behrend verworfen, da dieselbe mit einer Reihe von Versuchen im Widerspruch stand. Behrend stellte hiermit folgende Constitution für das von ihm so genannte hypothetische Uracil auf:

$$CO\begin{matrix}\diagup NH - CH \diagdown\!\!\diagdown \\ \diagdown NH - CO \diagup\end{matrix}CH .$$

Auf entsprechende Weise, wie Behrend Methyluracil bekam, wurde auch Imidomethyluracil[1]), durch Einwirkung von Guanidin auf Acetessigester und Thiomethyluracil[2]) durch Einwirkung von Thioharnstoff auf Acetessigester dargestellt.

Nach der Art nun, wie Acetessigester mit Amidinen nach A. Pinner in Reaction tritt, kann man den obigen Körpern eine andere Constitution zuschreiben, indem man sie als Abkömmlinge des dem Uracil tautomeren Dioxymiazins (Dioxypyrimidin) ansieht:

$$OH - C\begin{matrix}\diagup N = CH \diagdown \\ \diagdown N - C(OH) \diagup\!\!\diagup\end{matrix}CH ,$$

Methyluracil als Methyldioxymiazin:

$$OH - C\begin{matrix}\diagup N = C(CH_3) \diagdown \\ \diagdown N - C(OH) \diagup\!\!\diagup\end{matrix}CH .$$

---

[1]) J. Jäger, Ann. Chem. 286, 1. [2]) R. List, das. 262, 365.

Um diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde von C. Warmington[1]) die Darstellung des Phenyluracils und seiner Analoga in Angriff genommen. Durch Einwirkung von Benzoylessigester auf Harnstoff, sowie auf Phenylharnstoff, resp. Guanidin erhielt er thatsächlich Verbindungen, die nach ihrem Verhalten als Abkömmlinge des Dioxymiazins anzusehen sind.

Interessant ist der Fall, dass Körper dargestellt wurden, die dieselbe empirische Formel, jedoch verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften besitzen, und einerseits als Abkömmlinge des Uracils, anderseits als diejenigen des Dioxymiazins angesehen werden können. J. Jäger[2]) erhielt bei der Einwirkung von Benzoylessigester auf Guanidincarbonat Phenylimiduracil:

```
                C6H5
                 |
          NH—— C
NH—C<              >CH.
          NH—CO
```

Die Mutterlauge behandelte E. Warmington[3]) unter Druck bei 160° mit Guanidincarbonat, wodurch ein Produkt resultirte welches dieselbe procentuale Zusammensetzung, wie das Phenyl-, imiduracil besitzt, jedoch andere Eigenschaften; er schrieb diesen Körper die Formel des Phenylamidoxymiacin zu:

```
               C6H5
                |
          N = C
NH2—C<            >CH.
          N — C
                |
               OH
```

Während bei der bis jetzt erwähnten Condensation 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Alkohol abgespalten werden, treten die Diketone[4]) mit Harnstoff, Thioharnstoff und Guanidin in Reaction unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser.

Im Anschluss an diese Arbeiten unternahm ich auf Veranlassung von Prof. v. Meyer das Studium der Einwirkung von Guanidin und Harnstoffderivaten auf Oxalessigester. Dabei

---

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 201.

[2]) Ann. Chem. 262, 372.

[3]) Dies. Journ. [2] 47, 214.

[4]) P. N. Evans, das. 48, 189.

erhielt ich bei der Condensation zwei Reihen von Körpern. Einerseits fand statt eine Condensation von 1 Mol. Harnstoff, resp. Guanidin mit 2 Mol. Oxalessigester, unter Austritt zweier Moleküle Wasser; andererseits eine Condensation von 1 Mol. Harnstoff, oder Phenylharnstoff, resp. Methylharnstoff mit 1 Mol. Oxalessigester, unter Austritt von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Alkohol, wobei Abkömmlinge des Uracilcarbonsäureäthylesters resultirten.

Einige Abkömmlinge des Uracilcarbonsäureesters wurden schon dargestellt; als Ausgangsmaterial diente jedoch Methyluracil. Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Methyluracil hat R. Behrend[1]) zwei Verbindungen erhalten, die Nitrouracilcarbonsäure:

```
           COOH
            |
     NH —— C
   /         \\
CO            C—NO2
   \         /
     NH—CO
```

und einen Körper von der empirischen Formel $C_5H_2N_4O_5$. Die weitere Untersuchung dieser beiden Körper führte A. Köhler[2]) aus.

Köhler gewann bei der Einwirkung von trocknem Salzsäuregas auf in Alkohol gelöste Nitrouracilcarbonsäure den Nitrouracilcarbonsäureester:

```
           COOC2H5
            |
     NH —— C
   /         \\
CO            C—NO2.
   \         /
     NH—CO
```

Durch Reduction des Nitroesters erhält man Amidouracilcarbonsäureester:

```
           COOC2H5
            |
     NH —— C
   /         \\
CO            C—NH2.
   \         /
     NH—CO
```

Gleichzeitig bildet sich bei der Reduction des Nitroesters auch Oxyuracilcarbonsäureester:

```
           COOC2H5
            |
     NH —— C
   /         \\
CO            C—OH.
   \         /
     NH—CO
```

---

[1]) Ann. Chem. 229, 32. [2]) Das. 236, 32.

Experimenteller Theil.

Dioxalessigesterguanidin.

2 Grm. Guanidincarbonat werden in 2 Ccm. Eisessig gelöst und dann in 8 Grm. Oxalessigester gebracht. Das Gemisch erhitzt man über freier Flamme bis zum Aufkochen; die anfangs gelb gefärbte Flüssigkeit färbt sich dabei erst dunkelgrau, dann intensiv blau. Diese dickflüssige Masse erstarrt binnen 24 Stunden zu einer festen, krystallinischen Masse, welche man absaugt. Die Mutterlauge liefert durch weiteres Einengen und Stehenlassen eine nochmalige Krystallisation.

Die Reinigung geschieht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle; die abgesaugten Krystalle werden erst mit abs. Alkohol, dann mit Aether gewaschen. Farblose, durchsichtige, rhombische Tafeln, die bei 147° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroïn und Aether. In Alkalien in der Kälte löslich, mit Säuren jedoch nicht wieder ausfällbar. In verdünnter Salzsäure in der Kälte unlöslich, in der Wärme tritt Verseifung ein, worüber später berichtet wird. In Essigsäure sehr leicht schon in der Kälte löslich; beim Sättigen einer Essigsäurelösung mit Dioxalessigesterguanidin in der Wärme entsteht Lösung, die beim nachherigen Abkühlen dasselbe wieder ausscheidet. Mit conc. Natronlauge erhitzt, entwickelt es kein Ammoniak.

Zum Zwecke der Analyse trocknete man bei 100°; dieselbe ergab folgende Resultate.

0,1877 Grm. Substanz gaben 10,7 Ccm. N bei 11° und 752 Mm., entsprechend 10,72% N.

0,1826 Grm. Substanz gaben 0,2475 Grm. CO_2, entspr. 50,91% C und 0,0730 Grm. H_2O, entspr. 6,11% H.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,52	10,72 %
C	51,12	50,91 „
H	6,26	6,11 „.

$$HN:C\langle{NH_2 \atop NH_2} + \begin{matrix} CH_2.COOC_2H_5 \\ | \\ CO.CO.OC_2H_5 \\ CO.COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{matrix} = 2H_2O + HN:C\langle{N:C.COOC_2H_5 \atop N:C.COOC_2H_5} \begin{matrix} CH_2.COOC_2H_5 \\ | \\ N:C.COOC_2H_5 \\ N:C.COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

Eine andere Methode zur Darstellung von Dioxalessigesterguanidin ist folgende. 2 Grm. Guanidincarbonat werden mit 8 Grm. Oxalessigester innig vermengt und auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet und die Masse vollständig einheitlich ist. Die dickflüssige Masse lässt man 3 Tage lang stehen und streicht sie dann auf einen Thonteller; nachdem dieselbe vollständig fest geworden ist, krystallisirt man aus abs. Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um. Die abgeschiedenen Krystalle zeigen sich identisch mit denjenigen, die in Eisessiglösung dargestellt wurden, schmelzen auch bei 147° unter Zersetzung. Die Ausbeute ist hingegen viel geringer, da beim Zusammenschmelzen sich Nebenprodukte bilden, wobei Wasser, Kohlensäure und Alkohol entweicht.

Dioxalessigestercarbamid.

2 Grm. Harnstoff werden in 2 Ccm. Eisessig gelöst und dann in 12 Grm. Oxalessigester gebracht. Das Gemenge erhitzt man über freier Flamme bis zum Aufkochen; die anfangs gelb gefärbte Flüssigkeit färbt sich dabei grünlich. Die dickflüssige Masse erstarrt nach 3 Tagen zu einer festen, krystallinischen Masse, welche man absaugt. Die Mutterlauge liefert durch weiteres Einengen und Stehenlassen eine nochmalige Krystallisation. Die Reinigung geschieht durch wiederholtes Umkrystalliren aus abs. Alkohol; die abgesaugten Krystalle werden erst mit Alkohol, dann mit Aether nachgewaschen.

Durchsichtige, farblose Prismen vom Schmelzp. 104°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Ligroïn und Aether. Durch Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein, worüber später noch zu berichten ist. In Alkalien schon in der Kälte löslich, leichter als Dioxalessigesterguanidin, mit Essigsäure oder verdünnter Salzsäure nicht wieder ausfällbar, hingegen mit conc. Salzsäure. In Essigsäure und verdünnter Salzsäure in der Kälte unlöslich, in der Wärme hingegen löslich; beim Erkalten fällt es wieder aus. Beim Kochen mit conc. Natronlauge findet keine Ammoniakentwicklung statt.

Zum Zwecke der Analyse trocknete man bei 80°; dieselbe ergab:

0,1225 Grm. Substanz gaben 7,5 Ccm. N bei 18° und 747 Mm., entsprechend 6,95 % N.

0,1215 Grm. Substanz gaben 0,2270 Grm. CO_2, entspr. 50,95 % C und 0,0672 Grm. H_2O, entspr. 6,14 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
C	51	50,95 %
H	6	6,14 „
N	7	6,25 „.

$$O{=}C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2.COOC_2H_5\\ |\\ CO.COOC_2H_5\\ CO.COOC_2H_5\\ |\\ CH_2.COOC_2H_5\end{matrix} = 2H_2O + O{=}C\begin{matrix}\diagup N:\overset{|}{C}.COOC_2H_5\\ \diagdown N:C.COOC_2H_5\end{matrix}\begin{matrix}CH_2.COOC_2H_5 \text{ (oben)}\\ CH_2.COOC_2H_5 \text{ (unten)}\end{matrix}.$$

Eine andere Methode zur Darstellung des Dioxalessigestercarbamids ist folgende. 2 Grm. Harnstoff werden mit 12 Grm. Oxalessigester innig vermengt und auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar ist und die Masse vollständig einheitlich erscheint. Die dickflüssige Masse lässt man 3 Tage lang stehen und streicht sie dann auf einen Thonteller; nachdem dieselbe vollständig fest geworden ist, krystallisirt man zweckmässig aus abs. Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um. Die erhaltenen Krystalle zeigten sich identisch mit denjenigen, welche in Eisessiglösung dargestellt wurden, sie besassen auch den Schmelzp. 104°. Die Ausbeute war jedoch auch hier viel geringer, in Folge der Bildung von Nebenprodukten: Kohlensäure und Alkohol.

Dioxalessigesterguanidin und verdünnte Salzsäure.

Dioxalessigesterguanidin wird in Wasser gelöst und nach dem Erkalten verdünnte Salzsäure zugesetzt, wobei sich ein dickflüssiges Oel abscheidet. Dieses Oel wird von der wässrigen Schicht am besten so getrennt, dass man Aether zugiesst, wobei das Oel in Lösung geht; das Gemisch bringt man nun in einen Scheidetrichter, trennt die ätherische Schicht von der wässrigen und filtrirt die erstere durch ein trocknes Filter, um die etwa anhaftende Salzsäure zu entfernen. Nachdem man den Aether verdunstet hat, behandelt man das auf diese Weise gereinigte Oel mit alkoholischem Ammoniak; es

bildet sich dabei nach kurzer Zeit ein gelblicher Niederschlag, welcher abgesaugt wird. Man wäscht denselben erst mit Alkohol, dann mit Wasser, wodurch derselbe vollständig weiss wird. Sodann löst man in Wasser und fügt Chlorbaryum zu, es scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag ab, welcher abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Dieses Baryumsalz ist vollständig weiss, in abs. Alkohol und Wasser löslich; zum Zwecke der Analyse trocknet man bei 110°; dieselbe gab folgende Resultate:

0,1315 Grm. Substanz gaben 0,0437 Grm. $BaSO_4$, entspr. 19,52 % Ba.

0,1408 Grm. Substanz gaben 0,2104 Grm. CO_2, entspr. 40,75 % C und 0,0632 Grm. H_2O, entspr. 4,98 % H.

Wenn man Oxalessigester mit alkoholischem Ammoniak und $BaCl_2$ auf dieselbe Weise behandelt, wie das Oel, welches durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure aus dem Dioxalessigesterguanidin entsteht, gelangt man zu einem Baryumsalz, welches dieselben Eigenschaften besitzt, wie das oben erwähnte. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2586 Grm. Substanz gaben 0,0879 Grm. $BaSO_4$, entspr. 19,75 % Ba.

Die früher erwähnten Procentgehalte führen auf folgende empirische Formel:

$$C_{24}O_{15}H_{34}Ba, \text{ vielleicht } Ba\begin{matrix} CO.COOC_2H_5 \\ | \\ \diagup CH.COOC_2H_5 \\ \diagdown CH.COOC_2H_5 \\ | \\ CO.COOC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CO.COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Ba	19,57	19,52	19,75 %
C	41,21	40,75 %	—
H	4,87	4,98 „	—.

Die Salzsäure wirkte sonach auf das Dioxalessigesterguanidin verseifend, indem es letzteres in seine Componenten, nämlich Guanidin und Oxalessigester, zerlegte.

Dioxalessigestercarbamid und Salzsäure.

Dieser Versuch verlief nicht so, wie beim Dioxalessigesterguanidin der Fall war. Schon beim Erhitzen des Produktes mit Wasser, um dasselbe in Lösung zu bekommen,

trat Zersetzung ein, indem sich ein dickes Oel und eine zerfliessliche, krystallinische Masse abschieden, welche nicht zu trennen waren. Unter anderem versuchte ich auch die Trennung mit Aether; wenn ich das Gemisch mit Aether ausschüttelte, die wässrige Schicht von der ätherischen trennte und aus letzterer den Aether verjagte, erhielt ich wieder dieselbe nicht einheitliche Masse wie vorher. Es ist hier eine tiefere ungleichartige Zersetzung eingetreten, indem die Substanz bei der Siedetemperatur des Wassers zu schmelzen anfing, da der Schmelzpunkt blos um einige Grad höher liegt, als der Siedepunkt des Wassers.

Nun wurde versucht, das Dioxalessigestercarbamid auf andere Weise in Lösung zu bringen, und zwar durch andauerndes Schütteln mit Wasser, was auch gelang. Durch Erhitzen der wässrigen Lösung trat keine Verseifung ein, auch nicht beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure in der Kälte, sowie beim Kochen. Man hat in dem Dioxalessigestercarbamid ein gegen Säure viel beständigeres Produkt, als in dem analogen Dioxalessigesterguanidin, was durch den stärker saueren Charakter des ersteren erklärt werden kann.

Eine Spaltung mit Salzsäure unter Druck bei höherer Temperatur hervorzubringen, indem man in alkoholischer Lösung auf 110° erhitzte, hatte nicht das gewünschte Resultat. Es fand dabei eine vollständige Zersetzung des Produktes statt, indem Kohlensäure und Ammoniak abgespalten wurden.

Dioxalessigesterguanidin und salpetrige Säure. Dioxalessigesternitrosoguanidin.

Das Dioxalessigesterguanidin wird in abs. Alkohol gelöst und unter Kühlung trockne salpetrige Säure eingeleitet. Nach einiger Zeit findet die Ausscheidung eines weissen Niederschlages statt; man leitet so lange die Dämpfe ein, bis die alkoholische Lösung vollständig gesättigt ist. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt und aus abs. Alkohol umkrystallisirt; die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und mit abs. Alkohol nachgewaschen. Es sei noch erwähnt, dass aus Wasser nicht umkrystallisirt werden darf, da Zersetzung des gebildeten Produktes eintritt, unter Rückbildung des Dioxalessigesterguanidins.

Glänzende Tafeln, welche bei 127°—128° unter Zersetzung schmelzen. Zum Zwecke der Analyse trocknete man bei 100°; dieselbe ergab folgende Resultate:

0,1503 Grm. Substanz gaben 0,0763 Grm. H_2O, entspr. 5,64% H und 0,2615 Grm. CO_2, entspr. 47,51% C.

0,1357 Grm. Substanz gaben 15,9 Ccm. N bei 750 Mm. und 21,5°, entspr. 13,12% N.

	Berechnet:	Gefunden:
H	5,66	5,64 %
C	47,66	47,51 „
N	13.08	13,12 „ .

$$NO.OH + HN:C\begin{cases} N:\overset{\displaystyle CH_2.COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}.COOC_2H_5 \\ N:\underset{\displaystyle CH_2.COOC_2H_5}{\underset{|}{C}}.COOC_2H_5 \end{cases} =$$

$$H_2O + NO.N:C\begin{cases} N:\overset{\displaystyle CH_2.COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}.COOC_2H_5 \\ N:\underset{\displaystyle CH_2.COOC_2H_5}{\underset{|}{C}}.COOC_2H_5 \end{cases} .$$

Das gebildete Dioxalessigesternitrosoguanidin besitzt eine Nitrosogruppe, welche durch die Liebermann'sche Reaction nachweisbar ist: das Nitrosoprodukt mit Phenol und einigen Tropfen conc. Schwefelsäure erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge übersättigt, gab eine intensiv blaugrüne Färbung. Um nachzuweisen, dass ein Nitrosoprodukt vorliegt, nicht etwa eine Isonitrosoverbindung, erhitzte ich das Dioxalessigesternitrosoguanidin mit conc. H_2SO_4 und verdünnte es mit Wasser. Einen Theil prüfte ich auf Hydroxylamin, welches durch Kochen mit Schwefelsäure entstehen würde, wenn eine Isonitrosoverbindung vorlag. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung trat keine Reduction ein. Der andere Theil der verdünnten schwefelsauren Lösung wurde auf salpetrige Säure geprüft: die Lösung vorsichtig mit einer frisch bereiteten Eisenvitriollösung überschichtet, gab einen braunen Ring an der Berührungsfläche der beiden Lösungen. Hieraus ergiebt sich, dass eine Nitrosoverbindung vorliegt.

Dioxalessigestercarbamid und salpetrige Säure.

Das Dioxalessigestercarbamid wird in abs. Alkohol gelöst und unter Kühlung salpetrige Säure eingeleitet. Nach einiger Zeit beginnen sich kleine Krystalle auszuscheiden, deren Menge immer zunimmt; man thut jedoch gut, dieselben abzusaugen, und in das Filtrat wieder salpetrige Säure einzuleiten, da sonst die Hauptmenge des gebildeten Körpers verloren gehen könnte, indem durch weitere Einwirkung das gebildete Produkt zersetzt wird. Man krystallisirt aus Wasser um und wäscht die abgesaugten Krystalle erst mit Alkohol, dann mit Aether nach.

Man erhält auf diese Weise durchsichtige rhombische Tafeln, die keinen Schmelzpunkt besitzen. Zum Zwecke der Analyse trocknete man 100°; dieselbe ergab folgende Resultate.

0,1280 Grm. Substanz gaben 38,2 Ccm. N bei 17° und 749 Mm., entsprechend 34,12% N.

0,2097 Grm. Substanz gaben 0,0763 Grm. H_2O, entspr. 4,09% H und 0,0770 Grm. CO_2, entspr. 10,01% C.

Dieser Procentgehalt führte auf die empirische Formel $CN_3H_5O_4$, welche durch die unten angeführten Versuche als diejenige des salpetersauren Harnstoffs sich erwies.

	Berechnet für $CO(NH_2)_2.HNO_3$:	Gefunden:
N	34,15	34,12 %
H	4,06	4,09 „
C	9,76	10,01 „.

Das erhaltene Produkt hat auch die Eigenschaften des salpetersauren Harnstoffs, indem es sich schwer in Alkohol und Wasser löst, sehr schwer in conc. Salpetersäure. Dass ein salpetersaures Salz vorlag, konnte nachgewiesen werden mittelst Eisenvitriollösung (brauner Ring), mittelst Brucin (rothe Färbung) und mittelst Diphenylamin (blaue Färbung). So erklärt es sich auch, wenn beim Einleiten der Dämpfe der salpetrigen Säure in die alkoholische Lösung des Dioxalessigestercarbamids der anfangs gebildete Niederschlag beim längeren Einleiten der Dämpfe verschwindet, wobei sich Kohlensäure und Stickstoff entwickeln, die nachgewiesen wurden.

Nun stellte ich einen Versuch an, indem ich in die alkoholische Lösung des Dioxalessigestercarbamids so lange Dämpfe der salpetrigen Säure einleitete, bis der anfangs gebildete

Niederschlag verschwand und die Gasentwicklung aufhörte. Diese Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, wobei anfangs eine starke Gasentwicklung bemerkbar war; die erhaltene, etwas schmierige Masse wurde auf einem Thonteller nach einigen Tagen vollständig fest. Sie entwickelte mit conc. Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak; andererseits kannte man auf oben angegebene Weise Salpetersäure nachweisen; es hatte sich salpetersaures Ammoniak gebildet.

Dioxalessigester, bez. Dioxalessigestercarbamid und Ammoniak. — In der Hoffnung, die Aethoxyle, (OC_2H_5), durch NH_2 zu ersetzen, wurde auf die obigen Verbindungen wässriges Ammoniak in der Kälte wie auch in der Wärme — auf dem Wasserbade — unter Druck wirken gelassen, jedoch ohne Resultat. — Entweder wurden nicht krystallisirende, schmierige Produkte erhalten oder die Zersetzung griff tiefer ein (unter Abspaltung von Kohlensäure).

Nun wurde versucht, anstatt Ammoniak Anilin einwirken zu lassen, dies blieb jedoch auch ohne Resultat, da ich Körper bekam, welche in allen Solventien unlöslich waren; auch lagen deren Schmelzpunkte nicht unter 200°. Dieselben waren in Alkalien löslich und mit Säuren fielen sie wieder aus, jedoch ungenügend rein, wie die Analysen zeigten.

Dioxalessigesterguanidin, bez. Dioxalessigestercarbamid und Natriumäthylat.

Das Dioxalessigesterguanidin löste ich in abs. Alkohol und gab alkoholisches Natriumäthylat zu, im Verhältniss 1 Mol. zu 6 At. Natrium, und liess einige Tage stehen, wobei jedoch keine Veränderung bemerkbar war. Ich erhitzte daher die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler einige Stunden lang und liess über Nacht stehen, wobei sich eine gelatinöse Masse abschied. Durch alleiniges Filtriren konnte man diese nicht im festen Zustande bekommen, ich strich daher die gelatinöse Masse auf einen Thonteller und liess im Exsiccator einige Tage stehen; dabei zog sich die Masse stark zusammen und es blieb ein brauner, spröder, jedoch fester Körper zurück. Letzteren konnte man reinigen,

indem man in Wasser löste und mit abs Alkohol wieder ausfällte, wodurch er blendend weiss wurde. Diese Natriumverbindung war jedoch nicht einheitlich, da sie keine übereinstimmenden Analysen gab. Mit Silbernitratlösung entstand ein dunkelbrauner Niederschlag, der auch nicht zur Analyse geeignet war; in ein Calcium- oder Baryumsalz liess sich die Natriumverbindung nicht überführen, hingegen in das Kupfersalz. Zu diesem Zwecke wurde das Natronsalz in Wasser gelöst und mit Kupfervitriollösung zusammengebracht; es schied sich dabei ein grüner Niederschlag ab, welchen ich mit heissem Wasser öfters nachwusch. Das Kupfersalz war in Wasser unlöslich. Da einerseits die Verbrennungen dieses Kupfersalzes nicht übereinstimmten, andererseits aus den erhaltenen Zahlen nicht einmal eine empirische Formel aufstellbar war, war sicher, dass ein unreines Produkt vorlag. Ich unterbrach daher die weitere Untersuchung des Natrium- wie auch des Kupfersalzes.

Nun wollte ich das Natronsalz in die freie Verbindung überführen, indem ich es mit Essigsäure behandelte; sobald die Lösung sauer wurde, schied sich ein feiner, weisser Niederschlag ab. Der gebildete Niederschlag wurde mit heissem Wasser öfters nachgewaschen; im Filtrat konnte man grosse Mengen von Oxalsäure nachweisen. Das gebildete Produkt war in allen Solventien unlöslich, löste sich blos in Alkalien und mit Säuren fiel es wieder aus; auf diese Weise konnte ich es reinigen. Es besass keinen bestimmten Schmelzpunkt.

Zum Zwecke der Analyse trocknete ich bei 110°; dieselbe gab abweichende Resultate; ich möchte blos eine Analyse mittheilen, welche beiläufig den Mittelwerth der übrigen hier nicht erwähnten Analysen angiebt.

0,1819 Grm. Substanz gaben 30,5 Ccm. N bei 23,5° und 756 Mm., entsprechend 25,8% N.

0,1462 Grm. Substanz gaben 0,2216 Grm. CO_2, entspr. 41,07% C und 0,0897 Grm. H_2O, entspr. 6,81% H.

Diese Zahlen geben jedoch auch keinen Aufschluss über die Zusammensetzung des vorliegenden Körpers; die weitere Untersuchung unterblieb, da man es doch in diesem Falle auch mit einem Produkte zu thun hatte, welches sich nicht völlig reinigen liess.

Aehnliche Versuche, wie mit den Dioxalessigesterguanidin, stellte ich auch mit Dioxalessigestercarbamid an; sie verliefen in ähnlicher Weise. Durch alkoholisches Natriumäthylat bekam ich das Natronsalz, aus diesem mit Essigsäure unter Abspaltung von Oxalsäure einen feinen, weissen Niederschlag, der jedoch zum Unterschiede in überschüssiger Essigsäure löslich war. Die Untersuchung dieser Körper unterblieb, da diese wahrscheinlich ebenfalls kein befriedigendes Resultat ergeben hätte, wie dies der Fall war bei den Körpern, die ich aus Dioxalessigesterguanidin darstellte.

Die Produkte der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Dioxalessigestercarbamid, bez. Dioxalessigesterguanidin sind noch nicht näher untersucht; aus ersterem entstehen monokline Krystalle von 131° Schmelzp., aus letzterem Prismen von 98,5° Schmelzp.

Uracilcarbonsäureäthylester:

```
          COOC2H5
      H      |
     N ——— C
OC<           \\CH.
     N — CO /
     H
```

In ein, mit doppelt durchbohrtem Kork versehenes Kölbchen bringt man 2 Grm. Harnstoff, 6 Grm. Oxalessigester und 2,5 Ccm. Eisessig. Durch eine Oeffnung wird das Einleitungsrohr für Salzsäuregas angebracht, während die andere mit einem aufsteigenden Kühler verbunden wird. Man bringt den Kolben in ein siedendes Wasserbad und leitet in starkem Strom Salzsäuregas $^1/_2$ Stunde lang ein. Die dickflüssige, stark nach Essigsäureäthylester riechende Masse lässt man 48 Stunden lang stehen; die Krystallisation beginnt zwar schon beim Erkalten, dieselbe dauert jedoch längere Zeit. Die ausgeschiedene krystallinische Masse saugt man ab, während man das Filtrat zur weiteren Abscheidung noch einige Tage stehen lässt. Man krystallisirt aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle um, und wäscht die abgesaugten Krystalle mit Wasser nach.

Seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 189°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich

in Benzol, Ligroïn und Aether. Löslich in Alkalien (jedoch erst beim Erwärmen), mit Essigsäure oder verd. Salzsäure fällt der Körper wieder aus. Löslich in der Wärme in Essigsäure, fällt beim Erkalten wieder aus; löslich in der Wärme in verd. Salzsäure, beim Erkalten fällt er jedoch wieder aus. Zum Zwecke der Analyse trocknete man bei 110°; dieselbe ergab folgende Resultate.

0,1802 Grm. Substanz gaben 24,2 Ccm. N bei 11° und 782 Mm., entsprechend 15,43 % N.

0,2232 Grm. Substanz gaben 0,3738 Grm. CO_2, entspr. 45,67 % C und 0,0909 Grm. H_2O, entsprechend 4,50 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,21	15,43 %
C	45,65	45,67 „
H	4,35	4,50 „ .

$$O{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\COH\\\|\\CH\\|\\CO.OC_2H_5\end{matrix} = H_2O + NH_2.CO.NH\begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\C\\\|\\CH\\|\\COOC_2H_5\end{matrix},$$

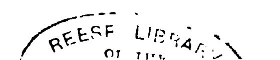
β-Uramidomaleïnsäureäthylester

$$NH_2.CO.NH\begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\C\\\|\\CH\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} = C_2H_5OH + O{=}C\begin{matrix}NH-C(COOC_2H_5)\\NH-CO\end{matrix}\!\!\!>CH.$$

Uracilcarbonsäureäthylester.

Phenyluracilcarbonsäureäthylester.

In einen Kolben bringt man 3 Grm. Phenylharnstoff, 4 Grm. Oxalessigester und 12 Ccm. Eisessig und verfährt wie bei der Darstellung des Uracilcarbonsäureäthylesters. Nachdem man eine $^1/_2$ Stunde lang Salzsäuregas eingeleitet hat, lässt man die dickflüssige Masse erkalten, wobei sich eine krystallinische Masse abscheidet, die abgesaugt wird. Das Filtrat lässt man einige Tage stehen, wodurch eine nochmalige Krystallisation erhalten wird. Man krystallisirt aus abs. Alkohol um, und wäscht die abgesaugten Krystalle mit abs. Alkohol nach.



Glänzende Nadeln vom Schmelzp. 185°. Löslich in Eisessig und abs. Alkohol, schwer löslich in Wasser. Zum Zwecke der Analyse trocknete man bei 100°; dieselbe ergab folgende Resultate:

0,2027 Grm. Substanz gaben 18,5 Ccm. N bei 11° und 754 Mm., entsprechend 10,79 % N.

0,2607 Grm. Substanz gaben 0,1098 Grm. H_2O, entspr. 4,68 % H und 0,5715 Grm. CO_2, entspr. 59,79 % C.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,77	10,79 %
H	4,61	4,68 „
C	60,00	59,79 „ .

$$O{=}C\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\COH\\\|\\CH\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} = H_2O + NH_2.CO.NC_6H_5\!-\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\C\\\|\\CH\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} .$$

Phenyl-β-Uramidomaleïnsäureäthylester

$$NH_2.CO.NC_6H_5\!-\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\C\\\|\\CH\\|\\CO.OC_2H_5\end{matrix} = C_2H_5OH + OC\begin{cases}N(C_6H_5)\!-\!C(COOC_2H_5)\\NH\!-\!CO\end{cases}\!\!\gg CH .$$

Phenyluracilcarbonsäureäthylester.

Methyluracilcarbonsäureäthylester.

Man verwendet 2 Grm. Methylharnstoff, 5 Grm. Oxalessigester und 4 Ccm. Eisessig und verfährt nun, wie bei der Darstellung des Uracilcarbonsäureäthylesters. Nachdem man $^1/_2$ Stunde lang Salzsäuregas eingeleitet hat, lässt man das dickflüssige Reactionsprodukt erkalten, wobei sich eine krystallinische Masse ausscheidet, die abgesaugt wird. Man krystallisirt aus abs. Alkohol um.

Seideglänzende, durchsichtige Prismen vom Schmlzp. 139,5°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Benzol. Löslich in Natronlauge, jedoch nur in der Wärme; mit Essigsäure wird der Körper nicht wieder ausgefällt, jedoch mit Salzsäure in Form von Nadeln. Löslich in Essigsäure in der Wärme, aus welcher er beim Erkalten in Nadeln

krystallisirt, ebenso löslich in heisser, verdünnter Salzsäure, aus welcher er ebenfalls beim Erkalten in Nadeln auskrystallisirt. Zum Zwecke der Analyse trocknete man bei 100°.

0,1781 Grm. Substanz gaben 22,4 Ccm. N bei 17° und 739 Mm., entsprechend 14,18% N.

0,1453 Grm. Substanz gaben 0,2582 Grm. CO_2, entspr. 48,46% C und 0,0634 Grm. H_2O, entspr. 4,85% H.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,14	14,18 %
C	48,48	48,46 „
H	5,05	4,85 „.

$$O{=}C\begin{cases}NH_2 . CH_3\\ NH_2\end{cases} + \begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ COH\\ \|\\ CH\\ |\\ COOC_2H_5\end{array} = H_2O + NH_2 . CO . NCH_3\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ C\\ \|\\ CH\\ |\\ COOC_2H_5\end{array}.$$

Methyl-β-Uramidomaleïnsäureäthylester

$$NH_2 . CO . NCH_3\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ C\\ \|\\ CH\\ |\\ COOC_2H_5\end{array} = C_2H_5 . OH + OC\begin{cases}N(CH_3) — C(COOC_2H_5)\\ NH — CO\end{cases}CH.$$

Methyluracilcarbonsäureäthylester.

Imidouracilcarbonsäureäthylester.

Um dieses Produkt zu erhalten, stellte ich folgende Versuche an, jedoch ohne Resultat:

1. Zusammenschmelzen von Guanidincarbonat (1 Mol.) mit Oxalessigester (1 Mol.).

2. Zusammenschmelzen von salzsaurem Guanidin (1 Mol.) mit Oxalessigester (1 Mol.).

3. Zusammenschmelzen des Dioxalessigesterguanidins (1 Mol.) mit Guanidincarbonat (1 Mol.).

4. Achtstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade in alkoholischer Lösung.

5. Erhitzen auf dem Wasserbade unter Druck in alkoholischer Lösung.

6. In alkoholischer Lösung mit conc. HCl versetzt und einige Tage stehen gelassen. Es bildet sich salzsaures Guanidin

7. In alkoholischer Lösung mit conc. H_2SO_4 versetzt, im geschlossenen Gefäss mehrere Tage lang stehen gelassen; es bildet sich schwefelsaures Guanidin.

8. In alkoholische, resp. Eisessiglösung Salzsäuregas in der Kälte und Wärme eingeleitet; es bildet sich salzsaures Guanidin.

9. Erhitzen der alkoholischen Lösung unter Druck auf dem Wasserbade und nachher Einleiten von Salzsäuregas.

10. Erhitzen unter Druck in alkoholischer Lösung auf 120°—130°, sowie auch in Eisessiglösung auf 120°—130°. Bei letzterem Versuch findet Abspaltung von Alkohol statt, was durch den Geruch des entstandenen Essigäthers erkennbar ist. Gleichzeitig findet Abspaltung von Oxalsäure statt, sonach eine tiefere Zersetzung.

Uracilcarbonsäureäthylester und Essigsäure-anhydrid.

Der Uracilcarbonsäureäthylester wird mit Essigsäure-anhydrid (1 Mol. zu 5 Mol.) in einem Kolben mit Rückflusskühler $^1/_4$ Stunde lang im Kochen erhalten. Nach dem Erkalten des Reactionsproduktes scheidet sich eine krystallinische Masse ab, die abgesaugt und mit abs. Alkohol nachgewaschen wird. Man krystallisirt nun aus abs. Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um, keinesfalls aber aus Wasser, da auf diese Weise Verseifung des gebildeten Acetylproduktes eintritt, und das Ausgangsmaterial vom Schmelzp. 189° wieder erhalten wird. Die abgeschiedenen Krystalle saugt man ab und wäscht mit abs. Alkohol nach.

Verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 139°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in abs. Alkohol. Zum Zwecke der Analyse trocknete man bei 100°.

0,1934 Grm. Substanz gaben 0,3387 Grm. CO_2, entspr. 47,77 % C und 0,0710 Grm. H_2O, entspr. 4,27 % H.

0,1249 Grm. Substanz gaben 13,3 Ccm. N bei 12° und 746 Mm., entspr. 12,40 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	47,78	47,77 %
H	4,42	4,27 „
N	12,39	12,40 „ .

$$\begin{array}{l}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{array}\!\!>O + 2\,OC\!\!<\!\!\begin{array}{l}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-\!\!-\!\!-\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}\\NH-CO\end{array}\!\!\!>\!CH = H_2O + 2\,OC\!\!<\!\!\begin{array}{l}\overset{\displaystyle CH_3.CO}{\overset{|}{N}}-\!\!-\!\!-\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}\\NH-\!\!-CO\end{array}\!\!\!>\!CH.$$

Dieser Acetyluracilcarbonsäureäthylester in abs. Alkohol gelöst und mit Silbernitratlösung versetzt, giebt keine Silberverbindung.

Um die Acetylprodukte des Methyluracilcarbonsäureäthylesters, resp. Phenyluracilcarbonsäureäthylesters zu erhalten, verfuhr ich in derselben Weise, wie bei der Darstellung des Acetyluracilcarbonsäureäthylesters, erhielt jedoch immer das Ausgangsmaterial zurück.

Uracilcarbonsäureäthylester und Silbernitrat.

Man löst Uracilcarbonsäureäthylester in abs. Alkohol und fügt wässrige Silbernitratlösung zu; es bildet sich ein weisser Niederschlag, welcher sich vollständig absetzt. Man saugt ab und wäscht einige Male mit kaltem Wasser nach, damit das etwa anhaftende Silbernitrat entfernt wird. Zum Zwecke der Analyse lässt man das Silbersalz erst einige Tage im Exsiccator stehen, bis es vollständig trocken ist und trocknet dann vorsichtig bei 110°. Die Analyse ergab:

0,1234 Grm. Substanz gaben 0,0431 Grm. Ag, entspr. 34,92 % Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	34,88	34,92 %.

Dies entspricht der Formel:

$$O\!=\!C\!\!<\!\!\begin{array}{l}\overset{\displaystyle Ag}{\overset{|}{N}}-\!\!-\!\!-\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}\\NH-CO\end{array}\!\!\!>\!CH + H_2O \left(= O\!=\!C\!\!<\!\!\begin{array}{l}\overset{\displaystyle Ag}{\overset{|}{N}}-\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}\\NH_2\quad \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}\quad ?\end{array}\right).$$

Methyluracilcarbonsäureäthylester, resp. Phenyluracilcarbonsäureäthylester in abs. Alkohol gelöst und mit Silbernitratlösung versetzt, gaben keine entsprechende Silberverbindung.

Die oben erwähnte Silberverbindung führte ich in die entsprechende Methylverbindung über. Zu diesem Zwecke brachte ich in einem dickwandigen Kolben die Silberverbindung, Jodmethyl und Methylalkohol im Verhältniss: 1 Mol.,

3 Mol., 5 Mol. zusammen, und erhitzte das Gemenge unter Druck auf dem Wasserbade 8 Stunden lang. Der Rückstand des Filtrates (von AgJ) löste sich durch längeres Kochen in Benzol; nachdem man den grössten Theil des Benzols abdestillirt hat, krystallisirt das Methylprodukt in schlecht ausgebildeten Krystallen, welche noch gelb gefärbt sind. Um dieselben farblos zu erhalten, krystallisirt man aus abs. Alkohol um, indem man die alkoholische Lösung mit Thierkohle versetzt und einige Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Aus dem erkalteten Filtrat scheidet sich die Methylverbindung in farblosen, schmalen, durchsichtigen, kleinen Prismen aus, die den Schmelzpunkt 112° haben. Der Schmelzpunkt derselben ist um 27° niedriger, als der des Methyluracilcarbonsäureäthylesters; ferner ist die Krystallform anders, indem ersterer kleine, matte Prismen bildet, letzterer hingegen lange, seideglänzende Prismen; endlich giebt die obige Verbindung, mit Silbernitratlösung versetzt, nochmals eine Silberverbindung, während der Methyluracilcarbonsäureäthylester, wie erwähnt, keine bildet.

Die nähere Untersuchung der Verbindung vom Schmelzpunkt 112°, betreffs ihrer Zusammensetzung, Constitution und Eigenschaften, beabsichtige ich noch vorzunehmen.

Uracilcarbonsäureäthylester und Natriumäthylat.

Man löst Uracilcarbonsäureäthylester in abs. Alkohol und fügt nach dem Erkalten alkoholisches Natriumäthylat zu, im Verhältniss 1 Mol. zu 3 At. Natrium, wobei sich ein flockiger, gelblicher Niederschlag abscheidet. Derselbe wird abgesaugt und auf die Weise gereinigt, dass man ihn in möglichst wenig Wasser löst und mit abs. Alkohol wieder ausfällt. Man erhält auf diese Weise einen vollständig weissen, flockigen Niederschlag, den man absaugt und mit abs. Alkohol gut nachwäscht. Zum Zwecke der Analyse trocknete man bei 100°; dieselbe ergab folgende Resultate.

0,1681 Grm. Substanz gaben 0,1161 Grm. Na_2SO_4, entspr. 23,06 % Na.

0,1830 Grm. Substanz gaben 22,5 Ccm. N bei 19° und 751 Mm., entspr. 13,97 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	23	23,06 %
N	14	13,97 „.

Wahrscheinlich:

$$O{=}C\left<\begin{matrix}NH-C(COOC_2H_5)\\NH-CO\end{matrix}\right>CO + 2C_2H_5.ONa + H_2O = 2C_2H_5.OH + OC\left<\begin{matrix}NH-C(COONa)\\N(Na)-CO\end{matrix}\right>CH.$$

Diese Natriumverbindung wurde in wässriger Lösung mit Silbernitratlösung versetzt, wobei sich ein dunkelgelber Niederschlag bildete, welcher abgesaugt und einige Male mit Wasser nachgewaschen wird, um das etwa anhaftende Silbernitrat zu entfernen. Man trocknet die Silberverbindung zuerst im Exsiccator und dann bei 100°; die Analyse weist auf ein analoges Produkt hin.

0,2788 Grm. Substanz gaben 0,1620 Grm. Ag, entspr. 58,1 % Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	58,29	58,1 %.

$$O{=}C\left<\begin{matrix}NH-C(COONa)\\N(Na)-CO\end{matrix}\right>CH + 2AgNO_3 = 2NaNO_3 + OC\left<\begin{matrix}NH-C(COOAg)\\N(Ag)-CO\end{matrix}\right>CH.$$

Phenyluracilcarbonsäureäthylester und Natriumäthylat.

Phenyluracilcarbonsäureäthylester wurde in abs. Alkohol gelöst, und dazu alkoholisches Natriumäthylat, im Verhältniss 1 Mol. zu 3 At. Natrium, gebracht; es findet keine Ausscheidung statt, auch nicht wenn man die alkoholische Lösung über Nacht stehen lässt. Erhitzt man jedoch auf dem Wasserbade die alkoholische Lösung 1/2 Stunde lang, so scheidet sich beim Erkalten ein weisser, flockiger Niederschlag ab, welchen man abdampft. Man kann diese Natriumverbindung so reinigen, dass man sie in wenig Wasser löst und mit abs. Alkohol wieder ausfällt; der abgeschiedene weisse Niederschlag wird abgesaugt und mit abs. Alkohol nachgewaschen. Bei der Analyse gab die bei 100° getrocknete Verbindung folgendes Resultat:

0,1566 Grm. Substanz gaben 0,0721 Grm. Na_2SO_4, entspr. 14,91 % Na.
0.1219 Grm. Substanz gaben 0,0563 Grm. Na_2SO_4, entspr. 14,96 % Na.

	Berechnet:	Gefunden:	
Na	15,03	14,91	14,96 %.

Vielleicht ist folgende Reaction eingetreten:

$$O=C\Big\langle{N(C_6H_5)-C(COOC_2H_5) \atop NH-CO}\Big\rangle CH + 2\,C_2H_5.ONa = 2\,C_2H_5.OH + OC\Big\langle{N(C_6H_5)-C(COOC_2H_5) \atop NNa-CO}\Big\rangle CNa.$$

Die Wechselwirkung von **Methyluracilcarbonsäureäthylester** und **Natriumäthylat** ist gewiss der vorigen analog, aber noch nicht genügend untersucht, da weder die Natrium-, noch die daraus gewonnene Silberverbindung, als gelatinöse Produkte, für die Analyse rein genug erhalten werden konnten.

Die Zersetzung des Natriumsalzes der Uracilcarbonsäure durch Säuren giebt sehr merkwürdige Resultate. Man erhält verschiedene Säuren, je nachdem man das Salz mit Kohlensäure oder mit Essigsäure zerlegt. Ich hoffe, in Kürze darüber ausführlicher Bericht erstatten zu können.

Natriumsalz des Phenyluracilcarbonsäureäthylesters und Säuren.

Wird das Dinatriumsalz des Phenyluracilcarbonsäureäthylesters (s. oben) in Wasser gelöst und Kohlensäure eingeleitet, so findet **keine** Ausscheidung statt, dies ist auch der Fall, wenn man die wässrige Lösung mit Essigsäure versetzt. Behandelt man hingegen die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der vollständig weiss ist; man thut gut, die Lösung möglichst concentrirt herzustellen, wodurch dann die Ausscheidung schneller vor sich geht, was durch Schütteln noch beschleunigt wird. Bei Zusatz von verdünnter Salzsäure ist starke Kohlensäureentwicklung bemerkbar. Man krystallisirt zweckmässig aus Wasser um, saugt die abgeschiedenen Krystalle ab und wäscht mit Wasser nach.

Durchsichtige, verfilzte Nadeln, welche bei 272° unter Zersetzung schmelzen, löslich in Wasser und Alkohol. In Alkalien schon in der Kälte löslich, mit Essigsäure wieder ausfallend, jedoch nicht mit verdünnter Salzsäure. In verdünnter Salzsäure weder in der Kälte, noch in der Wärme löslich. In Essigsäure in der Wärme löslich, beim Erkalten jedoch wieder ausfallend. Zum Zwecke der Analyse trocknet man bei 110°; dieselbe ergab folgende Resultate:

0,1522 Grm. Substanz gaben 16,4 Ccm. N bei 16° und 756 Mm., entspr. 12,49 % N.

0,1740 Grm. Substanz gaben 0,3400 Grm. CO_2, entspr. 53,29 % C und 0,0832 Grm. H_2O, entspr. 5,31 % H.

0,1440 Grm. Substanz gaben 0,2814 Grm. CO_2, entspr. 53,29 % C und 0,0663 Grm. H_2O, entspr. 5,12 % H.

0,1373 Grm. Substanz gaben 0,2702 Grm. CO_2, entspr. 53,67 % C und 0,0678 Grm. H_2O, entspr. 5,47 % H.

	Berechnet:	Gefunden:		
N	12,5	12,49 %	—	—
C	53,57	53,29	53,29	53,67 %
H	5,34	5,31	5,12	5,47 „ .

```
    C6H5   COOC2H5
    |      |
   .N------C
  /         \\
CO           >CNa + 2HCl + 3H2O =
  \         /
   NNa----CO
```

```
                                          C6H5
                                          |
CO2 + C2H5OH + 2NaCl + NH2.CO.N--CH+H2O.
                                   |
                                   CH
                                   ||
                                   COOH
```

Durch die Gleichung wird die Annahme ausgesprochen, dass zuerst die Carboxäthylgruppe abgespalten wird und zwar unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Aethylalkohol, dass ferner die Sprengung des Ringes durch Aufnahme eines Moleküls Wasser, unter Bildung von β-Phenyluramidoacrylsäure, eintritt.

Natriumsalz des Methyluracilcarbonsäureäthylesters und Säuren.

Bei der Einwirkung von Kohlensäure oder Essigsäure auf das in Wasser gelöste Natriumsalz des Methyluracilcarbonsäureäthylesters findet keine Ausscheidung statt; behandelt man hingegen die möglichst conc. Lösung mit verd. Salzsäure, so scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag aus; die Ausscheidung wird beschleunigt durch andauerndes Schütteln. Bei Zusatz von verd. Salzsäure ist wieder starke Kohlensäureentwicklung bemerkbar. Man krystallisirt zweckmässig aus wenig Wasser um, saugt ab und wäscht mit Wasser nach.

Perlmutterglänzende, kleine, durchsichtige Tafeln, deren Schmelzpunkt nicht unter 300° liegt, löslich in Wasser und Alkohol. In Alkalien in der Kälte löslich, mit Essigsäure oder verd. Salzsäure wieder ausfällbar. In Essigsäure und verd. Salzsäure in der Wärme löslich, beim Erkalten wieder ausfallend. Zum Zwecke der Analyse trocknete man bei 110°; leider konnte wegen Mangels an Material nur die Stickstoffbestimmung ausgeführt werden; jedoch ist an der Analogie dieser Reaction mit der obigen, also an der Bildung von β-Methylamidoacrylsäure, nicht zu zweifeln.

0,1850 Grm. Substanz gaben 20,7 Ccm. N bei 19° und 746 Mm., entspr. 17,29 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,28	17,29 %.

$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \qquad COOC_2H_5 \\ \quad\;\, | \qquad\quad\;\; | \\ \;\; N\text{———}C \\ CO \qquad\quad \rangle CNa + 2HCl + 3H_2O = CO_2 + C_2H_5OH + 2NaCl + \\ \;\; NNa\text{—}CO \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CH_3 \\ \qquad\qquad\; | \\ NH_2.CO.N-CH + H_2O. \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad CH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad COOH \end{array}$$

Uracilcarbonsäureäthylester und salpetrige Säure.

Uracilcarbonsäureäthylester wird in so viel Eisessig gelöst, dass durch Kühlung ersterer nicht ausfällt; man leitet nun

4 Stunden lang salpetrige Säure ein, wobei dafür gesorgt werden muss, dass von aussen die Lösung gut gekühlt wird; es findet dabei keine Ausscheidung statt. Die durch salpetrige Säure dunkel gefärbte Lösung bringt man in einen Saugkolben und saugt die überschüssigen Dämpfe mittelst der Luftpumpe ab. Die klar gewordene Flüssigkeit engt man nun auf dem Wasserbade ein, bis eine Ausscheidung von Krystallen bemerkbar ist; nach dem Erkalten scheidet sich eine grössere Menge von Krystallen ab, die man absaugt. Das Filtrat wird wieder eingeengt, bis sich abermals Krystalle abscheiden, wodurch man beim Erkalten eine nochmalige Krystallisation erhält. Bis zur Trockne darf nicht eingedampft werden, da sich beim Einleiten der Dämpfe der salpetrigen Säure in die Eisessiglösung des Uracilcarbonsäureäthylesters neben dem Hauptprodukt in ganz geringer Menge auch ein Nebenprodukt bildet, welches in Eisessig sehr leicht löslich ist. Beim nicht vollständigen Eindampfen der Lösung bleibt das Nebenprodukt gelöst, während das Hauptprodukt auskrystallisirt war; auf diese Weise ist eine Trennung möglich. Würde man vollständig bis zur Trockne eindampfen und dann aus Wasser umkrystallisiren, so möchten beide Produkte wieder zusammen ausfallen, da beide in Wasser sehr leicht löslich sind; in anderen Solventien sind die beiden Körper entweder unlöslich oder krystallisiren aus denselben nicht aus.

Die durch wiederholtes Einengen der Eisessiglösung und Auskrystallisiren erhaltene Krystallmasse krystallisirt man aus wenig Wasser um. Man erhält auf diese Weise durchsichtige, glänzende, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 240°. Dieselben prüfte ich, ob sie nicht etwa ein salpetersaures Salz seien, indem ich sie in Wasser löste, wenige Tropfen conc. Schwefelsäure dazu brachte und mit einer frisch bereiteten Eisenvitriollösung überschichtete; es war keine Salpetersäure nachweisbar.

Den Rest der Essigsäurelösung dampfte ich bis zur Trockne ein, wobei sich beim Erkalten eine dicke, zähe Masse ausschied; dieselbe strich ich auf einen Thonteller und liess sie darauf einige Tage stehen. Es blieb ein vollständig weisses Pulver zurück, welches aus wenig Wasser umkrystallisirt, grösstentheils durchsichtige, prismatische, rhombische Tafeln

lieferte — Hauptprodukt (240° Schmelzp.) — die mit einer ganz geringen Menge von durchsichtigen Prismen — Nebenprodukt — gemischt waren.

Die Analyse des Körpers vom Schmelzp. 240° gab folgende Resultate:

0,1986 Grm. Substanz gaben 41,4 Ccm. N bei 11° und 765 Mm., entspr. 25,02% N.

0,1447 Grm. Substanz gaben 0,1745 Grm. CO_2, entspr. 32,91% C und 0,0377 Grm. H_2O, entspr. 2,89% H.

0,1299 Grm. Substanz gaben 0,1549 Grm. CO_2, entspr. 32,52% C und 0,0329 Grm. H_2O, entspr. 2,79% H.

Nach dieser procentualen Zusammensetzung konnte man folgende empirische Formel aufstellen:

$$C_9O_8H_8N_6.$$

Wird der Körper vom Schmelzp. 240°, in Wasser gelöst, mit Silbernitratlösung versetzt, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, den man absaugt und mit Wasser gut nachwäscht. Das Silbersalz liess man erst einige Tage lang im Exsiccator stehen und trocknete dann zum Zwecke der Analyse bei 100°.

0,2231 Grm. Substanz gaben 0,1400 Grm. Ag, entspr. 39,82% Ag.

Dieses Ergebniss führte auf folgende Formel des Silbersalzes:

$$C_9O_8H_6Ag_2N_6$$

mit 39,77% Ag.

Wenn man den Körper vom Schmelzp. 240° in abs. Alkohol löst und alkoholisches Natriumäthylat zugiebt, scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag ab, der abgesaugt und mit abs. Alkohol nachgewaschen wird. Zum Zwecke der Analyse trocknet man bei 100°.

0,1444 Grm. Substanz gaben 0,1067 Grm. Na_2SO_4, entspr. 23,64% Na.

Dieses Ergebniss führte auf folgende empirische Formel der Natriumverbindung:

$$C_7O_8Na_4N_6$$

mit 23,71% Na; durch alkoholisches Natrium traten also 4 At. Natrium ein, 3 At. an die Stelle von 3 At. Wasserstoff, das vierte an die Stelle der Aethylgruppe.

Uracilcarbonsäureäthylester und rauchende Salpetersäure.

Uracilcarbonsäureäthylester wird mit rother, rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 bei guter Kühlung unter fortwährendem Rühren versetzt, bis derselbe vollständig in Lösung geht. Nun lässt man einige Monate lang über Aetznatron im Exsiccator stehen. Nach einer Woche beginnt die Ausscheidung von Krystallen, nach einigen Monaten, nachdem fast alle Salpetersäure verdunstet ist, bringt man die Krystalle auf einen Thonteller und presst dieselben ab. Man krystallisirt nun aus wenig Wasser um; es scheiden sich glänzende, durchsichtige, prismatische, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 240° ab.

Dass thatsächlich dasselbe Produkt vorliegt, wie das mittelst salpetriger Säure erhaltene, ergab sich nicht blos aus dem gleichen Schmelzpunkt und derselben Krystallform, sondern auch aus der Stickstoffbestimmung.

0,1426 Grm. Substanz gaben 30 Ccm. N bei 11° und 765,5 Mm., entspr. 25,27% N.

Ueber die Constitution dieser Verbindung $C_9H_8N_6O_8$ vermag ich eine Ansicht bis jetzt nicht zu äussern.

Uracilcarbonsäureäthylester und Benzaldehyd.

Diese Condensation wurde versucht, um zu prüfen, ob in dem Uracilcarbonsäureäthylester eine Methylengruppe, oder nicht vielmehr eine Methingruppe vorhanden ist. Die Condensation mit Benzaldehyd konnte auch thatsächlich nicht erzielt werden. Die mannigfachen Versuche sind in der Note verzeichnet.[1])

---

[1]) 1. In alkoholischer Lösung 8 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt.

2. In schwach alkalischer alkoholischer Lösung längere Zeit im geschlossenen Gefäss sich selbst überlassen.

3. In alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzt und im geschlossenen Gefäss einige Zeit stehen gelassen.

4. In alkoholische Lösung Salzsäuregas eingeleitet.

5. Unter Druck erhitzt ohne und mit abs. Alkohol.

6. Nach der Methode von Knoevenagel (Ber. 27, Ref. 687) 1 Mol. Benzaldehyd in abs. Alkohol gelöst, $^1/_{100}$—$^1/_{10}$ Mol. irgend eines primären oder secundären Amins (Aethylamin, Anilin, Piperidin etc.) zugebracht und dann die alkoholische Lösung des Uracilcarbonsäureäthylesters. Die Mischung wird unter Kühlung mit Eis vorgenommen.

Theoretisches. — Durch Einwirkung von Oxalessigester auf Guanidin, resp. Harnstoff, wird Condensation von 1 Mol. Guanidin, resp. Harnstoff mit 2 Mol. Oxalessigester erzielt. Der Austritt von Wasser (2 Mol.) konnte auf zwei verschiedene Arten stattfinden.

1. Zwei Wasserstoffatome des Guanidins, resp. Harnstoffs mit einem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe des Oxalessigesters; da nun in Guanidin, resp. Harnstoff zwei Amidogruppen vorhanden sind, so traten 2 Mol. Oxalessigester in Reaction.

$$NH{=}C\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH_2.COOC_2H_5\\|\\CO.COOC_2H_5\\CO.COOC_2H_5\\|\\CH_2.COOC_2H_5\end{matrix} = 2H_2O + NH{=}C\left\langle\begin{matrix}N:C.COOC_2H_5\\N:C.COOC_2H_5\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}CH_2.COOC_2H_5 \text{ (an erstem C)}\\CH_2.COOC_2H_5 \text{ (an zweitem C)}\end{matrix}.$$

Dioxalessigesterguanidin.

$$O{=}C\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH_2.COOC_2H_5\\|\\CO.COOC_2H_5\\CO.COOC_2H_5\\|\\CH_2.COOC_2H_5\end{matrix} = 2H_2O + O{=}C\left\langle\begin{matrix}N:C.COOC_2H_5\\N:C.COOC_2H_5\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}CH_2.COOC_2H_5 \text{ (an erstem C)}\\CH_2.COOC_2H_5 \text{ (an zweitem C)}\end{matrix}.$$

Dioxalessigestercarbamid.

2. Ein Wasserstoffatom der Amidogruppe des Guanidins, resp. Harnstoffs mit der Hydroxylgruppe des Oxalessigesters, wobei die tautomere Form des letzteren reagirt; dabei würden auch 2 Mol. Oxalessigester in Reaction treten.

$$(O)\ NH{=}C\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH.COOC_2H_5\\\|\\COH.COOC_2H_5\\COH.COOC_2H_5\\\|\\CH.COOC_2H_5\end{matrix} =$$

$$2H_2O + (O)\ NH:C\left\langle\begin{matrix}NH.C.COOC_2H_5\\NH.C.COOC_2H_5\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}CH.COOC_2H_5 \text{ (doppelt an erstem C)}\\CH.COOC_2H_5 \text{ (doppelt an zweitem C)}\end{matrix}.$$

Würde die Condensation im Sinne der zweiten Auffassung vor sich gehen, so müsste sich auch Triphenylguanidin, resp. Diphenylharnstoff mit Oxalessigester condensiren lassen, was

jedoch nicht der Fall ist, obwohl ich eine ganze Reihe von Versuchen zu diesem Zwecke anstellte. Daher konnte man annehmen, dass die Bildung von Dioxalessigesterguanidin und Dioxalessigestercarbamid im Sinne der ersten Gleichung vor sich geht.

Eine andere Reihe Körper ergab sich durch Condensation von 1 Mol. Harnstoff mit 1 Mol. Oxalessigester; Guanidin konnte nicht auf diese Weise condensirt werden. Bei diesen Condensationen erhielt ich Abkömmlinge des hypothetischen Uracils; dabei sind zwei Phasen zu unterscheiden.

1. Condensation unter Austritt von Wasser:

$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COOC_2H_5\\ |\\ COH\\ \|\\ CH\\ |\\ COOC_2H_5\end{matrix} = H_2O + NH_2.CO.NH\diagup\begin{matrix}COOC_2H_5\\ |\\ C\\ \|\\ CH\\ |\\ COOC_2H_5\end{matrix} .$$

β-Uramidomaleïnsäureäthylester.

2. Condensation unter Schliessung des Ringes, wobei Alkohol abgespalten wird:

$$NH_2.CO.NH.\begin{matrix}COOC_2H_5\\ |\\ C\\ \|\\ CH\\ |\\ COOC_2H_5\end{matrix} = C_2H_5OH + CO\begin{matrix}\diagup NH—C(COOC_2H_5)\diagdown\\ \diagdown NH—CO\diagup\end{matrix}CH .$$

Uracilcarbonsäureäthylester.

Auf analoge Weise condensirte sich **Phenylharnstoff** und **Methylharnstoff** mit Oxalessigester unter Bildung von **Phenyluracilcarbonsäureester**, resp. **Methyluracilcarbonsäureester**.

Die Produkte, welche intermediär durch Abspaltung von Wasser entstehen, habe ich zwar nicht isolirt erhalten, dass sie sich jedoch wahrscheinlich gebildet haben, geht aus folgenden Beobachtungen hervor. Als man in das Gemisch von 1 Mol. Harnstoff, 1 Mol. Oxalessigester und Eisessig bei Wasserbadtemperatur Salzsäuregas einleitete, löste sich der Harnstoff auf und es entstand eine dickflüssige, homogene Masse; in den ersten 10 Minuten ist kein Essigestergeruch

wahrnehmbar, ein Zeichen, dass Alkohol noch nicht abgespalten wurde. Leitet man nun noch weitere 5 Minuten lang Salzsäuregas ein, so tritt plötzlich der Geruch von Essigester auf, welcher immer stärker wird. Wenn man $^1/_2$ Stunde lang eingeleitet hat und erkalten lässt, scheidet sich Uracilcarbonsäureäthylester aus, jedoch in geringer Menge; erst beim längeren Stehen ist die Ausscheidung grösser, wobei fortwährend Essigester gebildet wird. — Versetzt man hingegen das Produkt, welches durch ein halbstündiges Einleiten von Salzsäuregas erhalten wird, sofort mit Wasser, so scheidet sich Uracilcarbonsäureester als flockiger Niederschlag ab, der in kaltem Wasser unlöslich ist. Die Ausbeute ist dabei um 75% geringer, als wenn man aus der Eisessiglösung auskrystallisiren lässt. Dies deutet darauf hin, dass die dickflüssige Masse, welche nach dem Einleiten von Salzsäuregas erhalten wurde, hauptsächlich aus β-Uramidomaleïnsäureester besteht, und dass durch succesive Abspaltung von Alkohol aus letzterem die Schliessung des Ringes unter Bildung von Uracilcarbonsäureester zu erklären ist. Wenn man jedoch die dickflüssige Masse mit Wasser versetzt, so scheidet sich der bis dahin gebildete Uracilcarbonsäureester aus, während der β-Uramidomaleïnsäureester in Lösung geht; dadurch ist auch die Ausbeute an ersterem Produkt geringer. Würde die Condensation plötzlich eintreten, also unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser und Alkohol, so müsste beim Versetzen mit Wasser der noch nicht in Reaction getretene Oxalessigester ausfallen, wodurch die geringere Ausbeute erklärlich wäre, dies ist jedoch nicht der Fall.

Was die Constitution der drei Uracilcarbonsäureäthylester betrifft, so kann die Condensation von Harnstoff mit Oxalessigester auf zwei verschiedene Arten erfolgen, ähnlich wie die Condensation von Harnstoff mit Acetessigester, worüber ich schon im historischen Abschnitt genaueres mittheilte.

$$1.\quad CO\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = H_2O + NH_2.CO.NH\diagup\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ C \\ \| \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

β-Uramidomaleïnsäureester.

Ein Wasserstoffatom der Amidogruppe des Harnstoffs tritt mit der Hydroxylgruppe des Oxalessigesters als Wasser aus, und unter Austritt eines Wasserstoffatoms der anderen Amidogruppe mit der Aethoxylgruppe des Oxalessigesters als Alkohol findet die Schliessung des Ringes statt.

$$NH_2 . CO . NH-C(COOC_2H_5)=CH-COOC_2H_5 = C_2H_5OH + CO\begin{cases}NH-C(COOC_2H_5)\\ NH-CO\end{cases}\!\!>CH\,,$$

2.

$$CO\begin{cases}NH_2\\ NH_2\end{cases} + \begin{matrix}COOC_2H_5\\ |\\ CO\\ |\\ CH_2\\ |\\ COOC_2H_5\end{matrix} = H_2O + NH_2 . CO . N=\begin{matrix}COOC_2H_5\\ |\\ C\\ |\\ CH_2\\ |\\ COOC_2H_5\end{matrix} .$$

β-Uramidooxalessigsäureester.

Zwei Wasserstoffatome der Amidogruppe des Harnstoffs treten mit dem Sauerstoffatom der Carboxylgruppe des Oxalessigesters als Wasser aus, und nun, unter Austritt eines Wasserstoffatoms der anderen Amidogruppe mit der Aethoxylgruppe des Oxalessigesters als Alkohol, findet die Schliessung des Ringes statt.

$$NH_2 . CO . N=C(COOC_2H_5)-CH_2-COOC_2H_5 = C_2H_5OH + CO\begin{cases}N=C(COOC_2H_5)\\ NH-CO\end{cases}\!\!>CH_2 .$$

Während die letztere Auffassung mit meinen Versuchen nicht völlig im Einklange steht[1]), lässt sich die erstere bezüglich der Constitution des Uracilcarbonsäureesters durch die beobachteten Thatsachen bekräftigen.

[1]) Für den Uracilcarbonsäureester und seine Derivate kann wohl auch die zweite Auffassung in Betracht kommen, vielleicht unter Annahme der tautomen Form:

$$CO\begin{cases}N=C(COOC_2H_5)\\ N(H)-C(OH)\end{cases}\!\!=CH.$$

E. v. M.

1. Analog dem Harnstoff condensiren sich Phenylharnstoff und Methylharnstoff mit Oxalessigester, was dafür spricht, dass ein Wasserstoffatom der Amidogruppe in Reaction tritt, d. h. mit der Hydroxylgruppe des tautomeren Oxalessigesters als Wasser austritt.

2. Nur Uracilcarbonsäureester giebt ein Silbersalz, resp. eine Acetylverbindung; das Silber, resp. die Acetylgruppe tritt in die Imidgruppe. Phenyluracilcarbonsäureester und Methyluracilcarbonsäureester geben weder ein Silbersalz, noch eine Acetylverbindung, was dadurch erklärt ist, dass der Wasserstoff der Imidgruppe durch C_6H_5, resp. CH_3 ersetzt.

3. Benzaldehyd lässt sich mit Uracilcarbonsäureester nicht condensiren, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass darin keine Methylengruppe, sondern eine Methingruppe vorhanden ist.

Dresden, Juli 1897.

Die Bestandtheile des Rosenöls und verwandter ätherischer Oele;

von

J. Bertram und **E. Gildemeister.**

Unter obigem Titel hat H. Erdmann in Gemeinschaft mit E. Erdmann und P. Huth vor Kurzem in diesem Journal[1]) eine Arbeit veröffentlicht, welche sich im Wesentlichen mit der Darstellung und Beschreibung einiger neuer Derivate des Geraniols („Rhodinol“ Erdmann und Huth) beschäftigt.

Die dort niedergelegten Mittheilungen sind im Allgemeinen als eine dankenswerthe Erweiterung unserer Kenntniss des Geraniols zu begrüssen, in einigen Punkten aber bedürfen sie der Berichtigung.

Auf S. 4 der Abhandlung wird, allerdings ohne Angabe von Beweisen, behauptet, man könne aus der von Jacobsen entdeckten Chlorcalciumverbindung des Geraniols durch Zerlegen mit Wasser kein reines Geraniol gewinnen, weil dabei als Nebenprodukte chlorhaltige, organische Verbindungen von äusserst unangenehmem Geruch entständen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 56, 1.

Da wir seit Jahren diese Chlorcalciumverbindung zur Abscheidung des Geraniols aus ätherischen Oelen benutzt, und dabei niemals das Auftreten derartiger Nebenprodukte beobachtet hatten, so sahen wir uns veranlasst, die Angaben Erdmann's auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Zu diesem Zwecke haben wir zunächst einige, von einer früheren Arbeit [1]) herrührende Präparate untersucht. Es waren dies Muster von Geraniol aus deutschem Rosenöl, aus türkischem Rosenöl (2 Präparate), aus Citronellöl, aus afrikanischem Geraniumöl (Pelargonium), aus Palmarosaöl und aus dem sog. „Licarhodol". Keines dieser Präparate enthielt auch nur die geringste Spur von Chlor. Wir haben dann neuerdings mit Hülfe der Chlorcalciumverbindung grössere Mengen (300—400 Grm.) Geraniol aus Palmarosaöl und aus Citronellöl isolirt, auch diese Präparate waren vollkommen chlorfrei, und hatten den angenehmen Geruch des reinen Geraniols.

Da wir annehmen müssen, dass der Misserfolg der Herren Erdmann einer ungeeigneten Darstellungsweise zuzuschreiben ist, so wollen wir an dieser Stelle unser Verfahren, welches wir schon einmal kurz mitgetheilt haben [2]), nochmals ausführlicher beschreiben:

200 Grm. Palmarosaöl werden mit 200 Grm. trocknem, staubfein gepulvertem Chlorcalcium sorgfältig verrieben. Wenn das Gemisch, welches sich in Folge der eingetretenen Reaction auf 30°—40° erwärmt, zu erstarren beginnt, so stellt man es in einem Exsiccator einige Stunden lang an einen kühlen Ort. Die entstandene feste Masse wird dann zerkleinert, mit wasserfreiem Aether, Benzol oder Petroläther verrieben, auf ein Filter gebracht, vor der Luftpumpe abgesaugt und durch mehrmals wiederholte Behandlung mit Aether etc. von dem nicht in Verbindung gegangenen Oel befreit.

Die so erhaltene feste, schneeweisse Substanz, ein Gemenge von Geraniol-Chlorcalcium und von unverändertem Chlorcalcium, wird mit Wasser zerlegt. Das ausgeschiedene Rohgeraniol giebt eine starke Chlorreaction, doch rührt dies nicht von organischen Chlorverbindungen her, sondern

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 185. [2]) Das. 53, 233.

von aufgelöstem Chlorcalcium, bezw. Geraniol-Chlorcalcium, denn nach 2—3 maligem Auswaschen mit lauwarmem Wasser ist das Oel völlig chlorfrei und giebt, nach dem Abdunsten des Aethers, bei der Destillation im Vacuum chemisch reines Geraniol.[1])

0,1768 Grm. Geraniol gaben 0,5041 Grm. CO_2 und 0,1877 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O = 154$:	Gefunden:
C	77,92	77,76 %
H	11,69	11,80 „.

Der Siedepunkt des reinen Geraniols ist nach unseren mehrjährigen Erfahrungen:

110°—111° bei 10 Mm. Druck,
121° „ 18 „ „
230° „ Atmosphären-Druck.

H. Erdmann und E. Erdmann geben 110,5°—111° bei 16 Mm. Druck an.

Man kann das chlorcalciumhaltige Rohgeraniol, auch ohne vorheriges Auswaschen, durch Destillation mit Wasserdampf reinigen, doch darf man es nicht über freiem Feuer destilliren, weil das Chlorcalcium bei höherer Temperatur auf das Geraniol unter Bildung übelriechender Produkte einwirkt. Wie es scheint, entstehen dabei chlorhaltige, organische Verbindungen, denn der im Kolben verbleibende Rückstand giebt nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser noch eine deutliche Chlorreaction.

Auf S. 35ff. der Abhandlung besprechen Erdmann und Huth einige geraniolhaltige Handelsprodukte, wobei namentlich das „Geraniol" der Firma Schimmel u. Co. und das „Rhodinol" der *Société chim. des usines du Rhône* berücksichtigt wurden. Das erstgenannte Präparat wird von den Autoren sehr abfällig beurtheilt und u. A. behauptet, es zeige keinen constanten Siedepunkt und sei durch übelriechende, chlorhaltige Verbindungen verunreinigt etc. etc. Hierzu erklären wir im Namen der Firma Schimmel u. Co. folgendes:

[1]) Da sich das Geraniol unter der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft rasch verändert, so muss man zur Gewinnung von analysenreinen Präparaten besondere Vorsichtsmassregeln anwenden. Es empfiehlt sich, bei der Vacuumdestillation durch die Capillare nicht Luft, sondern Kohlensäure eintreten zu lassen, und die Substanz unmittelbar nach der Destillatiou in Röhrchen einzuschmelzen.



Nach Kenntnissnahme der Erdmann'schen Publication sind die im Lager der Fabrik befindlichen Vorräthe, sowie ferner vier zufällig aufbewahrte Proben von Handelsgeraniol, welche aus den Jahren 1895, 1896 und 1897 stammten, untersucht worden, wobei sich herausstellte, dass diese Präparate sämmtlich vollkommen chlorfrei waren.

Da mithin die Angaben der beiden Interessenten (der Vertreter der *Société chim. des usin. du Rhône* und der Firma Schimmel u. Co.) in schroffem Widerspruch standen, so erschien es wünschenswerth, zur Entscheidung das Urtheil unbetheiligter Sachverständiger zu hören.

Aus diesem Grunde hat sich die Firma Schimmel u. Co. an einige Gelehrte gewandt, welche vor dem Erscheinen von Erdmann's Arbeit Geraniol erhalten hatten, und die Herren Professoren Biltz, Greifswald, F. W. Semmler, Greifswald, F. Stohmann, Leipzig und F. Tiemann, Berlin, gebeten, die etwa noch vorhandenen Reste der Verbindung auf Chlor zu untersuchen.

Die genannten Herren haben sich mit grösster Liebenswürdigkeit der Mühe unterzogen und einstimmig constatirt, dass die Präparate absolut chlorfrei sind.[1])

Auf Grund dieser übereinstimmenden Beobachtungen muss die Behauptung Erdmann's „das Handelsgeraniol der Firma Schimmel u. Co. sei chlorhaltig" als falsch bezeichnet werden.

Der Irrthum der Autoren rührt vielleicht daher, dass das von ihnen untersuchte Geraniol, in Folge ungeeigneter Aufbewahrung, aus der Laboratoriumsluft Chlor, bezw. Salzsäure, aufgenommen hatte.

Wenn Erdmann und Huth ferner behaupten, das Handelsgeraniol enthielte Citronellol, so ist auch dies unrichtig, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man das Präparat nach den Angaben von Tiemann und Schmidt[2]) mit Phosphortrichlorid behandelt.

Nach unserer Auffassung ist eine derartige Besprechung von Handelsprodukten in einer wissenschaftlichen Abhandlung

---

[1]) Herr Prof. Stohmann hat 2,1 Grm. Geraniol in der Berthelot'schen Bombe verbrannt, und konnte selbst in diesem relativ grossen Quantum keine Spur Chlor auffinden.

[2]) Ber. 29, 921.

nicht am richtigen Platze, da man die Beurtheilung des Werthes solcher Präparate getrost dem Consumenten, in diesem Falle also den Parfümeuren überlassen kann. Da nun aber die Herren Erdmann diesen Weg eingeschlagen hatten, so sahen wir uns genöthigt, ihnen auch an dieser Stelle zu antworten.

In einer früheren Veröffentlichung [1]) hatten Erdmann und Huth angegeben, die alkoholischen Antheile der Pelargoniumöle („Rhodinol" Monnet und Barbier, „Réuniol" Hesse) seien mit Jacobsen's Geraniol identisch, weil beide bei Einwirkung von Diphenylcarbaminchlorid das gleiche Diphenylurethan, Schmelzp. 83°—84°, geben.

Da diese Ansicht mit unseren Beobachtungen und mit denen anderer Chemiker im Widerspruch stand, so sahen wir uns damals zu einer Entgegnung [2]) veranlasst, in welcher wir zeigten, dass die beiden Substanzen sich bei der Oxydation, sowie bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff und von Chlorcalcium verschieden verhalten, woraus wir den Schluss zogen, dass die Pelargoniumöle neben dem Geraniol, welches schon früher darin nachgewiesen worden war, noch einen anderen, bisher nicht im reinen Zustande bekannten Alkohol enthalten, den Erdmann und Huth trotz der diesbezüglichen Mittheilungen verschiedener Chemiker [3]) übersehen hatten.

Die Richtigkeit unserer Annahme wurde bald darauf von anderer Seite bestätigt. Barbier und Bouveault [4]), Naschold [5]) und Tiemann und Schmidt [6]) wiesen übereinstimmend nach, dass in den Pelargoniumölen ausser Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, erhebliche Mengen eines Alkohols, $C_{10}H_{20}O$, vorkommen.

Der letztere wurde von Barbier und Bouveault „Rhodinol", von Naschold „Réuniol" genannt. Tiemann und Schmidt zeigten, dass er mit dem von Dodge [7]) durch

---

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 42 ff. [2]) Das. S. 225 ff.

[3]) Hesse, dies. Journ. [2] 50, 474 und Barbier u. Bouveault, Compt. rend. 118, 1154 u. 119, 281 u. 334.

[4]) Compt rend. 122, 529.

[5]) Inaug.-Dissert. Göttingen 1896.

[6]) Ber. 29, 903 ff.

[7]) Americ. chem. Journ. 1890, 456.

Reduction des Citronellols erhaltenen Alkohol identisch ist, und bezeichneten ihn deshalb als „Citronellol“.

Auch Erdmann und Huth haben sich inzwischen (S. 38 der Abhandl.) davon überzeugt, dass das von ihnen früher als einheitlich angesehene „Rhodinol“ (Monnet und Barbier) ein Gemenge von Geraniol („Rhodinol“ Erdmann und Huth) und Citronellol ist.

Da die Streitfrage damit endgültig zu Gunsten unserer Auffassung gelöst schien, so waren wir sehr überrascht, in Erdmann's letzter Publication auf S. 45 eine Anmerkung zu finden, in welcher uns gerade in dieser Beziehung Ansichten untergeschoben werden, welche wir nicht nur niemals ausgesprochen, sondern stets entschieden bekämpft haben.

Es heisst dort wörtlich:

„Wenn sich Bertram und Gildemeister noch immer zu Vertheidigern der gänzlich haltlosen Behauptungen von Hesse über „*Réuniol*“ aufwerfen, so erklärt sich ihr Irrthum theilweise durch diese eigenthümlichen Eigenschaften einer solchen Mischung von Geraniol („Rhodinol“, Erdmann) mit Citronellol“.

Der wahre Sachverhalt ist folgender: Hesse hatte sein „*Réuniol*“ im Vertrauen auf die Reinheit der Substanz, als einen neuen Terpenalkohol bezeichnet, Erdmann und Huth behaupteten, es sei identisch mit dem Geraniol, $C_{10}H_{18}O$.

Wir haben dagegen das Réuniol Hesse's von vornherein als ein Gemenge von Geraniol mit einem anderen noch unbekannten Alkohol angesprochen.[1]) Dieser Alkohol, das Citronellol, $C_{10}H_{20}O$, ist inzwischen isolirt worden, nach Tiemann und Schmidt besteht das „Réuniol“ Hesse's aus etwa 50% Geraniol und 50% Citronellol.

Daraus geht hervor, dass Erdmann und Huth in Bezug auf das „Réuniol“ mindestens ebenso weit von der Wahrheit entfernt waren, wie Hesse. Erdmann's absprechende Kritik der Arbeit Hesse's könnte daher mit gleicher Berechtigung auf seine eigne erste Publication angewendet werden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 230—233.

Nach unserem Dafürhalten hat Hesse durch seine Mittheilungen die Frage aufs Neue angeregt und dadurch wesentlich zu ihrer Lösung beigetragen.

Erdmann macht uns einen Vorwurf daraus, dass wir in den Litteraturnachweisen mehrfach die Berichte der Firma Schimmel u. Co. citirt haben. Dies ist deshalb geschehen, weil die dort niedergelegten Notizen, zu deren Autorschaft wir uns an dieser Stelle ausdrücklich bekennen, bisher noch nicht anderweitig veröffentlicht waren.[1])

Erdmann's Bemerkungen zu unserer Mittheilung über Bildung von Dipenten aus reinem Geraniol lassen wir unberücksichtigt, da aus der Fassung unserer Notiz[2]) deutlich hervorgeht, dass sie nichts mit der eigentlichen Streitfrage zu thun hat.

Dagegen verwahren wir uns entschieden gegen die Unterstellung Erdmann's am Schlusse seiner Anmerkung; dort heisst es nämlich:

„Wie aber Bertram und Gildemeister immer wieder mit der Behauptung kommen können, das Rhodinol aus echten

---

[1]) Erdmann hält es für nothwendig „auf die Gefahr hinzuweisen, welche mit der Herausgabe solcher wissenschaftlicher Arbeiten durch chemische Fabriken verbunden ist. Ein derartiger Handelsbericht ist seiner Natur nach nichts anderes als ein Commentar zur Preisliste der betreffenden Firma".

Wir haben hierzu folgendes zu bemerken: Die Berichte der Firma Schimmel u. Co. zerfallen, wie jedem Leser derselben bekannt ist, in einen commerciellen und in einen wissenschaftlichen Theil. Den ersteren kann man allenfalls als „Commentar zur Preisliste" ansehen, der letztere hat selbstverständlich nicht das geringste damit zu thun. In diesem wissenschaftlichen Theil wird regelmässig über die neueren Publicationen auf dem Gebiet der Terpene und der ätherischen Oele berichtet, auch werden hier die Arbeiten des eigenen Laboratoriums mitgetheilt. Dabei handelt es sich oft um Einzelbeobachtungen, welche in den Journalen der Fabrik vergraben bleiben würden, weil sie sich nicht zur Publication in wissenschaftlichen Zeitschriften eignen.

Wie daraus eine „Gefahr für die Wissenschaft" entstehen soll, ist uns unklar, wir glauben vielmehr, dass ein solches Vorgehen nur nützlich sein kann. Dies hat z. B. auch E. Erdmann (dies. Journ. [2] 56, 155) erst vor Kurzem an sich selbst erfahren.

Schliesslich wollen wir nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass die „Berichte" jedem Gelehrten auf Wunsch von der Firma Schimmel u. Co. gern zugängig gemacht werden.

[2]) Dies. Journ. [2] 53, 236.

Geraniumölen sei keineswegs identisch mit dem Rhodinol aus Rosenöl, ist uns unverständlich."

Eine solche Behauptung haben wir niemals ausgesprochen, denn der betreffende Passus unserer Entgegnung lautet wörtlich:

„Das Rhodinol des Rosenöls (Eckart, Barbier und Bouveault) ist keineswegs identisch mit dem „Rhodinol de Pelargonium" Barbier und Bouveault."

Durch Hinweglassung der Autornamen und der Anführungszeichen hat Erdmann den Sinn unserer Bemerkung vollkommen verändert. Derselbe ist einfach folgender:

Die von Barbier und Bouveault mit dem Namen „Rhodinol de Pelargonium" bezeichnete Verbindung ist verschieden von dem Rhodinol, welches Eckart, und später Barbier und Bouveault, aus dem Rosenöl dargestellt haben. Letzteres ist in der Hauptsache Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, das erstere aber besteht, wie aus Barbier und Bouveault's Mittheilungen[1]) klar hervorgeht, im Wesentlichen aus Citronellol, $C_{10}H_{20}O$.

Wie haltlos Erdmann's Vorwurf uns gegenüber ist, ergiebt sich am deutlichsten daraus, dass wir bereits im Jahre 1894[2]) sowohl aus Rosenöl, als auch aus Pelargoniumöl mit Hülfe der Chlorcalciumverbindung reines Geraniol („Rhodinol", Erdmann und Huth) isolirt und die Identität der Präparate aus beiden Oelen nachgewiesen haben, ein Befund, welcher zwei Jahre später von Erdmann und Huth durch Darstellung des Geranioldiphenylurethans, Schmelzp. 82,2°, aus diesen Oelen lediglich bestätigt worden ist.

Am Schlusse seiner Abhandlung macht Erdmann wiederum den Vorschlag, den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ in Zukunft nicht mehr Geraniol, sondern Rhodinol zu nennen.

Wir haben uns hierüber schon früher geäussert[3]) und sind auch heute noch der Ansicht, dass eine derartige Namensänderung nicht nur unnöthig und unberechtigt, sondern geradezu schädlich sein würde, weil sie unbedingt Verwirrung hervorrufen müsste, denn über den Begriff „Rhodinol" herrscht

[1]) Compt. rend. 118, 1154; 119, 281 u. 334; 122, 529.
[2]) Dies. Journ. [2] 49, 193. [3]) Das. 53, 235.



zwischen verschiedenen Autoren noch heute keine Uebereinstimmung.

Rhodinol Eckart[1]) ist ein Gemenge von 20%—25% Citronellol und 75%—80% Geraniol; Rhodinol Barbier und Bouveault[2]) ist identisch mit Citronellol $C_{10}H_{20}O$; Rhodinol Erdmann und Huth ist identisch mit Geraniol $C_{10}H_{18}O$; Rhodinol Tiemann und Schmidt entspricht dem l-Citronellol.

Wenn Erdmann glaubt, durch die vorgeschlagene Namensänderung eine Pflicht der Pietät gegen Eckart und Poleck zu erfüllen, so beruht diese Meinung auf einer falschen Voraussetzung.

Die trefflichen, grundlegenden Arbeiten Semmler's über Geraniol[3]) sind nämlich fast gleichzeitig mit Eckart's Untersuchung des Rosenöls im Laboratorium des Herrn Prof. Poleck ausgeführt worden. Daher war das Geraniol sowohl Eckart, als auch Poleck wohlbekannt, und sie haben den Alkohol des Rosenöls nur deshalb mit dem neuen Namen „Rhodinol" bezeichnet, weil sie annahmen, es sei vom Geraniol verschieden. Dies wird übrigens auch ausdrücklich von Eckart in seiner Publication ausgesprochen.[4])

Die Bezeichnungen Geraniol für den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ und Citronellol für den Alkohol $C_{10}H_{20}O$ rühren von den Entdeckern dieser Verbindungen (Jacobsen und Dodge) her, entsprechen also den gebräuchlichen Prioritätsregeln. Diese Benennungen verdienen, unseres Erachtens, vor allen anderen den Vorzug, weil sie nicht allein zu keiner Verwechslung Anlass geben können, sondern auch die Zusammengehörigkeit der Alkohole mit den längst bekannten Verbindungen Geranial, Geraniumsäure, — Citronellal, Citronellsäure zum Ausdruck bringen.

Leipzig, Laboratorium von Schimmel u. Co., im December 1897.

---

[1]) Archiv Pharm. 229, 374 ff.
[2]) Compt. rend. 122, 529.
[3]) Ber. 23, 1098.
[4]) Vergl. Eckart, Archiv Phar. 229, 388.

Zur Rhodinolfrage

von

Th. Poleck.

Die neueste Arbeit von Prof. H. Erdmann, E. Erdmann und Huth über die Bestandtheile des Rosenöls und verwandter ätherischer Oele[1]), welche den Alkohol des Rosenöls mit dem von Eckart und mir vorgeschlagenen Namen Rhodinol bezeichnet, und der gegen diese Benennung von anderer Seite erhobene Widerspruch zwingt mich, auf die erste Untersuchung des Rosenöls zurückzugreifen; sie wurde im Jahre 1890 in dem unter meiner Leitung stehenden pharmaceutischen Institut der Universität von Ulrich Eckart ausgeführt.[2]) Gleichzeitig mit Eckart hatte Semmler, gegenwärtig Professor in Greifswald, die Untersuchung des indischen Geraniumöls von Andropogon Schoenanthus L., einer Graminee, in meinem Laboratorium in Angriff genommen[3]), sodass diese beiden Arbeiten neben einander ihren Fortgang nahmen.

Die chemische Natur des Rosenöls war völlig unbekannt, keine darauf bezügliche Arbeit vorhanden, als Eckart seine Untersuchung begann, die dadurch noch ein besonderes Interesse gewann, als inzwischen von der Fabrik Schimmel u. Co. in Leipzig aus deutschen Rosen destillirtes Oel in den Handel gebracht worden war. Wir verdankten der Liebenswürdigkeit ihres Chefs Herrn Fritzsche das deutsche und türkische Rosenöl für diese Untersuchung und damit die Gewähr ihrer Reinheit.

In seiner umfangreichen Arbeit stellte Eckart zunächst das gleiche chemische und physikalische Verhalten des deutschen und türkischen Rosenöls fest, dann die Thatsache, dass der flüssige Antheil desselben als Hauptbestandtheil einen ungesättigten primären Alkohol enthalte, den er mit meiner Zustimmung Rhodinol nannte. Die Darstellung seines Aldehyds

---

[1]) Dies. Journ. [2] **56**, 1897.

[2]) Doctor-Dissertation und im Archiv der Pharmacie **229**, 1891, sowie im Auszuge in den Ber. **24**, 1891. Eine vorläufige Mittheilung der hauptsächlichsten Resultate erschien bereits in den Ber. **23**, 3554, 1890.

[3]) Ber. **23**, 1098, 1890.

und der entsprechenden Säure, sowie einer grossen Anzahl seiner Derivate, wie jene des Natriums, der Halogene, des Aethers, des Acetats und Benzoats, die Bestimmung der Dampfdichte und die Addition von 4 Atomen Brom stellten seine Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, sowie seine chemische Natur ausser Zweifel. Durch die Bestimmung der Molekularrefraction des Alkohols und seines Aldehyds wurde zweifellos bewiesen, dass hier Körper mit zwei Aethylenbindungen vorlagen, sowie die Ueberführung des Rhodinols in Dipenten seine Beziehung zum Benzol klarlegte. Unmittelbar vorher hatte Semmler (a. a. O.) den gleichen Beweis für den Alkohol des indischen Geraniumöls geführt, aber daraus zugleich den wichtigen Schluss gezogen, dass bei Körpern von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ mit zwei Aethylenbindungen eine ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome nicht möglich sei, diese vielmehr den Methanderivaten entsprechend nur eine kettenförmige Anordnung sein könne. So wurde Semmler der Entdecker der ersten derartigen Verbindung in der Natur der olefinischen Campherarten, und Eckart lieferte in dem Rhodinol den zweiten derartigen Alkohol.

Ich darf wohl bei dieser Gelegenheit meiner Befriedigung Ausdruck geben, dass diese bahnbrechende Entdeckung von Semmler, die ein ganz neues Gebiet chemischer Verbindungen erschloss und maassgebend für alle weiteren derartigen Untersuchungen wurde, in meinem Laboratorium gemacht wurde, Dank der seit Jahren hier eingebürgerten Verwerthung der Molekularrefraction bei der Untersuchung ätherischer Oele, die schon 1884 bei dem Safrol befriedigende Resultate gegeben hatte.[1])

Eckart beobachtete eine, wenn auch nicht bedeutende, optische Activität des Rhodinols, $-2{,}7^{0}$. Dieser Umstand, sowie der etwas abweichende Siedepunkt, der nach der, wie sich später herausstellte, nicht zuverlässigen Methode von Siwoloboff bestimmt worden war, machte die Identität mit dem inzwischen von Semmler weiter untersuchten Geraniol, mit dem es sonst in seinem ganzen chemischen Verhalten übereinstimmte, zweifelhaft. Eckart hielt das Rhodinol für eine iso-

---

[1]) Ber. 17, 1942 (1884).

mere Verbindung und brachte daher das asymmetrische Kohlenstoffatom in der Molekularformel zum Ausdruck.

Bertram und Gildemeister wiesen im Jahre 1894[1]) durch die Darstellung der von Jacobsen[2]) entdeckten Verbindung des Rhodinols mit Chlorcalcium nach, dass das daraus abgeschiedene Rhodinol optisch inactiv sei, die von Eckart beobachtete Activität daher einem Begleiter des Rhodinols angehöre, dessen geringe Menge keine weitere Untersuchung gestattete. Im Uebrigen bestätigten sie alle Resultate der Eckart'schen Arbeit, schlugen aber vor, den Hauptbestandtheil des Rosenöls nicht mehr Rhodinol, sondern Geraniol zu nennen.

Da inzwischen von Tiemann und Semmler die Identität des Aldehyds des Rhodinols mit dem Aldehyd des Geraniols, dem Citral, nachgewiesen war, so musste die Identität des aus den Gramineen und Pelargoniumarten dargestellten Alkohols zugegeben werden. Ich unterliess es damals, für den Namen Rhodinol einzutreten, weil mir kein neues thatsächliches Material zu Gebote stand.

Inzwischen hat nun Prof. Erdmann in Halle die Untersuchung des Rosenöls und insbesondere jene seines Hauptbestandtheils, des Rhodinols, wieder aufgenommen[3]); er hat nicht bloss die von Eckart und mir erhaltenen Resultate der Untersuchung des Rhodinols in ihrem ganzen Umfange bestätigt, sondern er hat noch eine Anzahl neuer Derivate dargestellt, die für die Reindarstellung des Rhodinols, sowie seines Nachweises in anderen ätherischen Oelen und seiner Trennung von verwandten Alkoholen von Bedeutung sind. Durch die Darstellung des Rhodinoldiphenylurethans und der Rhodinolphtalsäure und ihre analytische Verwerthung hat die chemische Untersuchung und Charakterisirung des Rhodinols eine Abrundung erfahren, wie dies kaum bei einem anderen der mit ihm concurrirenden Alkohole der Fall ist. Das Rhodinol ist daher zweifellos eine wohl charakterisirte chemische Verbindung, deren Benennung ihrem Vorkommen voll und ganz entspricht, wie dies Erdmann mit grosser Wärme in überzeugender Weise nachweist.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **49**, 1894.

[2]) Ann. Chem. **157**, 234.

[3]) Dies. Journ. [2] **53**, 1896 u. **56**, 1897.

Es liegt daher gar keine Veranlassung und noch weniger eine Berechtigung Dritter vor, den von Eckart und mir gewählten Namen „Rhodinol“ für den Hauptbestandtheil des Rosenöls durch „Geraniol“ zu ersetzen.

Die Geraniumöle des Handels stammen von den verschiedensten Pflanzen, das von Jacobsen und Semmler untersuchte indische Grasöl sicher nicht von einer Geraniacee, sondern von einer Graminee, und als Monnet[1]) mit Barbier zuerst aus einer Geraniacee, Pelargonium odoratissimum, denselben Alkohol darstellte, war das Rhodinol bereits benannt. Die beiden Forscher erkannten sofort diesen Namen an. Wenn nun auch die Identität von Geraniol und Rhodinol feststeht, so ist doch nur maassgebend, dass sowohl der Hauptbestandtheil des Rosenöls, als auch der Hauptbestandtheil des echten Geraniumöls bei seiner ersten Reindarstellung und Untersuchung den Namen Rhodinol erhalten hat.[2])

Es macht bei dieser Sachlage einen eigenthümlichen Eindruck, wenn man jetzt durch den Namen dieser minderwerthigen Handelsöle, die bis jetzt nur als Ersatz und zur Verfälschung des Rosenöls gedient haben, zum Theil gar nicht von Geraniaceen abstammen, den vollberechtigten Namen Rhodinol verdrängen will, während es jetzt den Thatsachen entsprechend doch nur heissen kann, in den Geraniumölen verschiedenster Abkunft ist auch der Bestandtheil des Rosenöls, das Rhodinol, enthalten. Für diese Oele und die daraus dargestellten Handelsprodukte kann ja der Name Geraniol beibehalten werden.

Weit schwerer aber fällt in's Gewicht, dass das ganze Ver-

---

[1]) Compt. rend. 117, 1092, 1893.

[2]) Unter solchen Umständen besteht doch für Barbier geradezu die Pflicht, den einmal für den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ gewählten Namen auch in seinen weiteren, nicht mehr unter der Leitung von Monnet angestellten Untersuchungen beizubehalten. Jedenfalls hat Barbier nicht das Recht, den Namen Rhodinol jetzt plötzlich für Körper von anderer Zusammensetzung zu gebrauchen; derartigen Versuchen muss auf das Nachdrücklichste entgegen getreten werden, denn es bedarf keiner weiteren Ausführung, was für eine heillose Namensverwirrung daraus entstehen würde, wenn sich in Zukunft auch andere Forscher derartige Inconsequenzen erlauben wollten.

halten und die chemische Natur dieses Alkohols von uns zuerst am Rhodinol des Rosenöls klar gelegt worden ist, und dass es, nach wissenschaftlichem Brauch, unser unzweifelhaftes Recht war, die von uns entdeckten Körper zu benennen. Wir halten daher jetzt, da alle späteren Untersuchungen die Resultate der unsrigen bestätigt haben, den Namen Rhodinol aufrecht, als die zweckmässigste und seiner Abkunft entsprechende Benennung.

Wenn nun aber Tiemann und Schmidt in ihrer Abhandlung „Ueber die Verbindungen der Citronellalreihe"[1]) dem l-Citronellon den Namen Rhodinol geben, so muss ich dagegen energischen Einspruch erheben. Wir haben den Hauptbestandtheil des Rosenöls Rhodinol genannt und seine Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ festgestellt. Es darf daher dieser Name keiner anderen Verbindung, in keinem Falle aber einer solchen beigelegt werden, die in der Molekel zwei Atome Wasserstoff mehr enthält. Tiemann und Schmidt sind sich der Tragweite dieses Namenwechsels nicht bewusst gewesen; sie würden es sonst wohl unterlassen haben, dem Hauptbestandtheil des Rosenöls den Namen Rhodinol zu nehmen, um ihn auf den nur in geringer Menge darin enthaltenen Alkohol von anderer Zusammensetzung zu übertragen.

Ich darf wohl hoffen, dass diese Bemerkungen genügen werden, um die Rechte der ersten Bearbeiter des Rosenöls zu wahren.

Breslau, pharmaceutisches Institut der Universität, im December 1897.

---

[1]) Ber. 29, 923. 1896.

Explosionsfiguren;

von

Joh. Pinnow.

In einer kurzen, im Septemberheft 1896 der Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht erschienenen Notiz hatte ich mitgetheilt, dass nach Knallgasexplosionen, die in eingestaubten Probirröhrchen stattfanden (bei vorzeitiger Prüfung des Wasserstoffs auf Reinheit), der Wasserdampf sich in ziemlich regelmässigen Ringen niederschlug, entsprechend den Staubanhäufungen, welche durch die Bewegungen der Gase bei der Explosion verursacht wurden. Denn während sorgfältig gereinigte Gläser diese Erscheinung nicht zeigten, trat dieselbe nach dem Einstäuben mit Puder oder Lycopodium auf, noch besser, wenn die Gläschen einige Tage unbenutzt gestanden. Dass die Figuren beim Erwärmen verschwanden, beim Erkalten zum Theil wieder auftraten, und zwar genau an der gleichen Stelle, war schon damals hervorgehoben. Auch glatte, nicht angegriffene Oberfläche der Gläser scheint für das Gelingen des Versuchs erforderlich zu sein. Endlich ist es mir jetzt geglückt, die Figuren durch Einleiten von Fluorsilicium zu fixiren; die so erhaltenen Ablagerungen von Kieselfluorwasserstoff und Kieselsäure lassen sich bei Verwendung eines dunklen Hintergrundes, wenn einseitig scharfe Belichtung von vorne vermieden wird, gut photographiren. Bei eingehender Betrachtung findet man die reichlichste Wasserablagerung bei jedem Ringe der Mündung des Gläschens zugewandt und nach der Kuppe hin abnehmend, gleichsam, als wenn durch einzelne von der Mündung ausgehende Stösse der Staub aufgewirbelt worden wäre.

Messungen über den Abstand der Ringe und der zugehörigen Weite und Länge der Probirgläser ergaben umstehende Resultate, die freilich nur auf einen mässigen Grad von Genauigkeit Anspruch erheben können; waren doch die Ringe nicht eben scharf begrenzt.

Ringabstand in Mm.:			Durchmesser der Gläser in Cm.	Länge
2,75;	2,77;	2,67	1,38	—
2,8;	2,76;	—	1,42	—
4,5;	4,4;	3,9	1,84	19,0
4,1;	4,2	—	2,02	19,0
—	3,1	—	1,56	16,7
—	3,2	—	1,52	15,0
4,0;	3,9	—	1,9	12,6.

Danach scheint vornehmlich von der Weite der Probirgläser die Entfernung der Ringe abhängig zu sein; da aber dieselben bisweilen Verschiebungen zeigten, müssen noch andere Factoren, vermuthlich die Zusammensetzung des Gasgemisches, mitsprechen. Dass letztere für die Geschwindigkeit der Explosion, die nach den Gesetzen des Schalles fortschreiten soll, von Bedeutung ist, haben Berthelot und Vieille[1]) dargethan. Deren Beobachtungen werden auch durch die von mir ermittelten Thatsachen bestätigt. Denn die Höhe des pfeifenden Tones wechselt wie die Zusammensetzung des Gasgemisches; die Breite der Ringe bleibt im selben Rohre im Allgemeinen die gleiche. Da also auch die Abstände der einzelnen Explosionscentren constant bleiben, die Zahl der Explosionen in bestimmter Zeit variirt, so muss eine verschiedene Zahl gleicher Raumabschnitte von der Explosion in gleicher Zeit zurückgelegt werden, die Geschwindigkeit der Explosionswelle mithin wechseln.

Das längst bekannte Auftreten des pfeifenden Tones bei Knallgasexplosionen in engen Röhren spricht gleichfalls zu Gunsten der Zerlegung der Explosion in eine Reihe von Einzelexplosionen.

Auch die Bedeutung der Weite der Röhren für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion hat Berthelot[2]) erkannt. Hiermit würde sich der von mir beobachtete grössere Abstand zwischen je zwei Ringen in weiteren Gläsern in Zusammenhang bringen lassen.

Charlottenburg, Technische Hochschule.

[1]) Compt. rend. 98, 649. [2]) Das. 112, 16.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1897.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band 55 und 56.

Sachregister.

Autorenregister.

Berichtigungen.

Bd. **56**.

S. 162 Z. 2 v. o. Nach dem Wort „Natron“ hinzuzufügen, „wobei aber Verseifung eintritt“.

S. 204. In der Ueberschrift lies statt „S. Schaller“ „J. Schaller“.

S. 238, sowie S. 239 unten und S. 240 oben ist statt der unrichtigen Formel:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad C_6H_4\,.\,CH_2SO_2H \\ \qquad\ \ / \\ \qquad NOS\,.\,C_6H_4CH_3 \\ \quad / \\ C_6H_5CH \\ \qquad \backslash\backslash \\ \qquad\ O \end{array}$$

zu setzen:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\,.\,CH_2\,.\,SO_2H \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\ \ N{-}OS\,.\,C_6H_4CH_3. \\ C_6H_5CH\,| \\ \qquad\ \backslash \\ \qquad\ \ O \end{array}$$

